ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

41. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

EINUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 304 Textfiguren

(Abgeschlossen Januar — März 1927)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1927

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 26. Januar 1927.

Seite

Otto Oldenberg, Über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs. (Eingegangen am 2. Dezember 1926) 1

R. Fleischmann, Umwandlungserscheinungen bei leicht schmelzbaren Legierungen (Rosesches Metall). Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1926) 8

A. H. Bucherer, Notiz über einen geplanten Versuch zur Prüfung der Äthertheorie des Lichtes. (Eingegangen am 9. Dezember 1926) 18

Konrad Knopp, Ein Satz über räumliche Quantelung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1926) 20

P. Ehrenfest und **G. E. Uhlenbeck,** Die wellenmechanische Interpretation der Boltzmannschen Statistik neben der der neueren Statistiken. (Eingegangen am 15. Dezember 1926) 24

J. H. de Boer und **A. E. van Arkel,** Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. I. (Eingegangen am 11. Dezember 1926) 27

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer,** Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1926) 38

A. Nádai, Darstellung ebener Spannungszustände mit Hilfe von winkeltreuen Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1926) 48

Wilhelm Anderson, Die physikalische Natur der Sonnenkorona. VI. (Eingegangen am 1. Dezember 1926) 51

Zweites und drittes Heft.

Abgeschlossen am 10. Februar 1927.

W. Pauli jr., Über Gasentartung und Paramagnetismus. (Eingegangen am 16. Dezember 1926) 81

Frhr. v. Göler und **G. Sachs,** Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. I. Geometrische Grundlagen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1926) 103

R. Karnop und **G. Sachs,** Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. II. Experimenteller Teil. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1926) 116

F. G. Houtermans, Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1926) 140

D. Nasledow und **P. Scharawsky,** Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1926) 155

Seite

W. Hanle, Die Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht. Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1926) 164

F. Zernike und **J. A. Prins,** Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926) 184

A. Kneschke, Anwendung der Theorie der Integralgleichungen auf das Durchschlagsproblem von festen Isolatoren. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926) 195

Witold Jazyna, Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes. (Eingegangen am 11. Dezember 1926) 211

W. Kapuściński, Die Linienfluoreszenz des Cadmiumdampfes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1926) 214

Axel Jönsson, Beitrag zur Kenntnis der Intensitäten in der *L*-Röntgenreihe. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1926) 221

Heinrich Mandel, Bemerkungen zum Erhaltungssatz. (Eingegangen am 21. Dezember 1926) 230

E. Guth, Zur Ableitung der Schrödingerschen Wellengleichung. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 235

Viertes und fünftes Heft.

Abgeschlossen am 14. Februar 1927.

Werner Heisenberg, Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1926) 239

J. R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie kontinuierlicher Spektren. (Eingegangen am 24. Dezember 1926) 268

Maria Asterblum, Über die Dauer des Nachleuchtens des Quecksilberdampfes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926) . . 294

Ernst Ullmann, Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Diffusion in Lösungen. (Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag). Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 301

W. Tarassoff, Über den Zusammenhang der Pictetschen Regel mit der Bornschen Theorie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 318

J. H. van der Tuuk, Über die Röntgen-*L*-Spektren der leichteren Elemente. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1926) 326

W. Bothe, Lichtquanten und Interferenz. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1926) 332

W. Bothe, Zur Statistik der Hohlraumstrahlung. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 345

K. Schaposchnikow, Ein neues Prinzip in der Dynamik der Lichtquanten. (Eingegangen am 3. Januar 1927) 352

F. Sauerwald, H. Patalong und **H. Rathke,** Über die Beeinflussung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung mit einer Notiz über die Schmelz- und Umwandlungspunkte kaltbearbeiteter Metalle. (Zur kinetischen Theorie von Kaltbearbeitung und Rekristallisation.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Januar 1927) 355

Seite

Sten Friberg, Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums. (Eingegangen am 4. Januar 1927) 378

Felix Joachim v. Wiśniewski, Die magnetischen Suszeptibilitäten von O_2 und N_2. (Eingegangen am 4. Januar 1927) 385

Carl Leiss, Neue Porzellan-Metall-Röntgenröhre, nach Manne Siegbahn. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Januar 1927) 395

Sechstes und siebentes Heft.

Abgeschlossen am 21. Februar 1927.

M. v. Laue und **L. Meitner,** Die Berechnung der Reichweitestreuung aus Wilson-Aufnahmen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Dezember 1926) 397

O. Klein, Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips. (Eingegangen am 6. Dezember 1926) 407

Guido Beck, Zur Theorie des Photoeffekts. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 443

Hans Rademacher und **Fritz Reiche,** Die Quantelung des symmetrischen Kreisels nach Schrödingers Undulationsmechanik. II. Intensitätsfragen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. November 1926) . . . 453

G. I. Pokrowski, Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung in Suspensionen. Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 493

Axel Larsson, Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Kalkspat. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926) 507

Gunnar Kellström, Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Palladium und Silber. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Dezember 1926) 516

Ina Wennerlöf, Präzisionsmessungen in der L-Serie des Elements Tantal. (Eingegangen am 2. Januar 1927) 524

H. Rothe, Eine neue Schaltung zur Messung des Abkühlungseffektes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Januar 1927) 530

R. Seeliger, Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. (Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Güntherschulze.) (Eingegangen am 15. Januar 1927) 535

Max Bodenstein, Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken. Bemerkung zur gleichbenannten Abhandlung von Chariton und Walta. (Eingegangen am 15. Januar 1927) 548

Achtes und neuntes Heft.

Abgeschlossen am 26. Februar 1927.

Alfred Leu, Versuche über die Ablenkung von Molekularstrahlen im Magnetfeld. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 4.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1926) 551

Seite

Otto Stern, Bemerkungen über die Auswertung der Aufspaltungsbilder bei der magnetischen Ablenkung von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 5.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1926) 563

Erwin Wrede, Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffatomstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 6.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1926) 569

P. Ehrenfest und **G. E. Uhlenbeck,** Zum Einsteinschen „Mischungsparadoxon". (Eingegangen am 25. Januar 1927) 576

R. L. Hasche, M. Polanyi und **E. Vogt,** Spektrale Intensitätsverteilung in der *D*-Linie der Chemilumineszenz des Natriumdampfes. Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1926) . . 583

H. Sponer, Die Absorptionsbanden des Stickstoffs. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Dezember 1926) 611

F. G. Houtermans, Zur Frage der lichtelektrischen Ionisierung des Quecksilberdampfes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1926) 619

Paul Höflich, Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung der Ergodenhypothese. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1927) . . 636

B. Quarder, Über Polarisation bei Stoßleuchten. I. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1927) 674

G. I. Pokrowski, Die spektrale Verteilung der Polarisation bei der Zerstreuung des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1927) 688

G. I. Pokrowski, Die Isophoten auf einer Kugel. Eine Ergänzung zur gleichnamigen Arbeit von Adolf Hnatek. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Januar 1927) 695

A. E. van Arkel und **P. Koets,** Das Wesen der Rekristallisationskerne bei Metallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1927) . . 701

F. Ehrenhaft, Zur Antwort von J. Mattauch auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen". (Eingegangen am 13. Januar 1927) 708

P. Gruner, Kurze Bemerkung über das Führungsfeld der Quantenmechanik. (Eingegangen am 22. Januar 1927) 710

Zehntes Heft.

Abgeschlossen am 2. März 1927.

P. Jordan, Über die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der kosmischen Materie. (Eingegangen am 1. Februar 1927) 711

A. Güntherschulze, Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. I. Stickstoff, Wasserstoff, Neon. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1927) 718

Max Jakob, Ein einfacher Beweis der Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes für wirkliche Gase. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1927) 737

Seite

Max Jakob, Über einen Druckeffekt beim Mischen von Gasen. (Eingegangen am 27. Januar 1927) 739

Gerold v. Gleich, Der Siriusbegleiter und die Relativitätstheorie. (Eingegangen am 28. Januar 1927) 743

H. B. Dorgelo und **J. H. Abbink,** Das „rote" und „blaue" Argonspektrum im äußersten Ultraviolett. (Eingegangen am 20. Januar 1927) 753

F. M. Penning, Messungen über die Potentialdifferenz zwischen den positiven Schichten in Argon und Neon. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1927) 769

G. Schweikert, Erzwungene Schwingungen unter dem Einfluß angrenzender Lufträume. (Eingegangen am 23. Januar 1927) 775

W. Nieuwenkamp, Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption. (Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1927) . . 787

N. K. Sur, Über das Bogenspektrum des Zinns. (Eingegangen am 2. Dezember 1926) 791

St. Rybár, Bemerkung zu der Arbeit: „Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten" von J. Koenigsberger. (Eingegangen am 30. Januar 1927) 794

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 14. März 1927.

P. Jordan, Anmerkung zur statistischen Deutung der Quantenmechanik. (Eingegangen am 17. Februar 1927) 797

Axel Jönsson, Eine Ausnahme von den Intensitätsregeln im Röntgengebiet. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Januar 1927) 801

Franz Simon, Zum Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. (Eingegangen am 21. Januar 1927) 806

E. Thönnessen, Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Cadmium-, Kalium-, Natrium- und Quecksilberjodid in Alkohol- und Acetonlösungen durch Jodzusätze. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1927) 810

G. Wentzel, Über die Richtungsverteilung der Photoelektronen. (Eingegangen am 25. Januar 1927) 828

Karl Przibram, Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1927) 833

L. S. Ornstein, Zur Theorie der Brownschen Bewegung für Systeme, worin mehrere Temperaturen vorkommen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 26. Januar 1927) . . 848

Th. Wereide, Die elektrische Doppelbrechung des kolloiden Benzopurpurins. Versuch einer systematischen Untersuchung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Januar 1927) 857

Th. Wereide, Herstellung kolloider Silberhalogene durch Elektrolyse. (Eingegangen am 30. Januar 1927) 864

W. Geiss und **J. A. M. v. Liempt,** Das erweiterte Gesetz von Matthiessen. (Eingegangen am 7. Februar 1927) 867

W. Bothe, Ein Versuch zur magnetischen Beeinflussung des Comptoneffekts. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 18. Februar 1927) 872

Seite

Frhr. v. Göler und G. Sachs, Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle. I. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1926) 873

Frhr. v. Göler und G. Sachs, Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle. II. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1926) 889

I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, Über eine optische Methode der Untersuchung von plastischen Deformationen in Steinsalz. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926) 907

N. Akulov, Über den Einfluß der stehenden Wellen in dünnen Schichten auf die Photostromstärke. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1927) 920

K. Schaposchnikow, Grundlagen einer Elektronen- und Lichtquanten-Dynamik. (Eingegangen am 31. Januar 1927) 927

Berichtigung 931

Autorenregister 932

Über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 2. Dezember 1926.)

1. Die Zugehörigkeit des kontinuierlichen, etwa von 1450 bis über 5000 Å.-E. hinaus reichenden Spektrums zum Wasserstoff wird geprüft. — 2. Hoher Argonzusatz, der die im Schumann-Gebiet gelegenen Banden in charakteristischer Weise vereinfacht, löscht das Kontinuum aus. — 3. Um die Einheitlichkeit des ungewöhnlich ausgedehnten Kontinuums zu untersuchen, wurde sein Verhalten bei verschiedenen äußeren Einwirkungen (Veränderung von Wasserstoffdruck, Fremddruck, Stromdichte, Magnetfeld) untersucht. Auf jede Änderung reagiert im Entladungsrohr das Kontinuum als einheitliches Ganzes; es gehört deshalb wahrscheinlich einem einheitlichen Elementarvorgang an. Ein an Kanalstrahlen beobachtetes Intensitätsminimum bei 4000 Å.-E. wird durch Überlagerung des dem Atom zugehörigen Seriengrenzspektrums gedeutet.

Vom Wasserstoff sind zwei kontinuierliche Spektren bekannt, das an die Grenze der Balmerserie anschließende, in Sternspektren entdeckt von Hartmann, nach der Bohrschen Theorie gedeutet von Debye, und ein vom Schumann-Gebiet bis weit in das Sichtbare reichendes Kontinuum, entdeckt von E. P. Lewis, das — bis vor kurzem noch unerklärt — neuerdings verschiedene Deutungen gefunden hat. Schüler und Wolf[1]) erklären es als Vereinigungsleuchten von Atomen, die im starken elektrischen Feld zusammentreffen. Aus dem langwelligen Ende des Spektrums lesen sie die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls zu etwa 3 Volt ab. Jedoch ist dieser Wert wohl nicht vereinbar mit dem neuerdings von Witmer[2]) gemessenen Betrag von 4,3 Volt. Witmer mißt die Dissoziationsarbeit als Summe aller Schwingungsquanten bis zur Konvergenzstelle einer Bandenreihe, die unzweifelhaft die Kernschwingungen des Normalzustandes darstellt. Die Deutung von Schüler und Wolf ist um dieser neuen Entdeckung willen, die den Verfassern noch nicht bekannt sein konnte, im folgenden nicht herangezogen. Blackett und Franck deuten das gleiche Spektrum als Zerfallsleuchten angeregter Wasserstoffmoleküle (s. u. S. 3).

---

[1]) H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925 und **35**, 477, 1926; dort auch vollständige Literaturangaben über die Arbeiten von J. Stark, E. Gehrcke und E. Lau, A. Carst, F. Horton und A. Davies.

[2]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.

Im folgenden werden Versuche mitgeteilt, die durch diese Deutung veranlaßt sind. Zunächst wurde die Zugehörigkeit des Spektrums zum Wasserstoff geprüft. Darauf wurde der Einfluß von Argonzusatz untersucht, da Argon auf die an das Kontinuum anschließende Gruppe des Viellinienspektrums eine charakteristische, vereinfachende Wirkung ausübt. Schließlich wurde die Einheitlichkeit des ganzen, ungewöhnlich ausgedehnten Spektrums daran geprüft, ob verschiedene äußere Einwirkungen das Spektrum als Ganzes gleichmäßig beeinflussen.

1. Zuordnung des Spektrums. Kürzlich hat E. Lau[1]) hervorgehoben, daß in sorgfältig getrocknetem Wasserstoff bei niederen Drucken (1 mm und weniger) das kontinuierliche Spektrum verschwindet. Er glaubt es dem Wasserdampf zuschreiben zu sollen. Zunächst wurde deshalb die Zugehörigkeit des Spektrums geprüft. Das Entladungsrohr aus Glas mit Elektroden aus vakuumgeschmolzenem Aluminium wurde viele Stunden lang auf 360° C geheizt. Wasserstoff wurde durch glühendes Pd-Rohr zugeführt, jedoch nicht in der üblichen Weise mit der Wasserstoffflamme; vielmehr wurde das Pd-Rohr eng umgeben von einem Quarzrohr und dieses mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt, der über glühendem Kupfer von Sauerstoff befreit und sodann über frischem P_2O_5, vor allem aber in einem engen, in flüssige Luft getauchten U-Rohr getrocknet war. Das Pd-Rohr wurde durch das umgebende Quarzrohr mit der Gebläseflamme zum Glühen gebracht. Es wurde besonders geprüft, daß das erhitzte Quarzrohr während der Versuchsdauer keine merklichen Mengen von Gasen durchläßt; überdies kommt als durchgelassenes Gas vor allem Wasserstoff selbst in Frage. Diese Verwendung des Pd-Rohrs in Wasserstoffatmosphäre erwies sich als besonders ergiebig. Da das Pd-Rohr schon mit der Wasserstoffflamme chemisch reinen Wasserstoff liefert, ist in dieser Anordnung wohl völlige Trocknung des Wasserstoffs zu erwarten.

Die Aufnahmen zeigten in Übereinstimmung mit Lau, daß bei niederem Druck (0,008 mm) das Kontinuum neben dem Viellinienspektrum zurücktritt. Immerhin ist es mit geringer Dispersion noch erkennbar. Jedoch bei hohem Druck (10 mm) tritt das Kontinuum auch im trocknen Wasserstoff im ganzen Bereich des Glasprismen-Spektrographen, etwa bis herauf zu 5500 Å.-E. (Empfindlichkeitsgrenze der Platte) kräftig hervor, so sehr, daß bei geringer Dispersion nur mehr die stärkeren Linien des Viellinienspektrums daneben erkennbar bleiben. Deshalb möchten wir das Kontinuum wie bisher dem Wasserstoff, nicht dem Wasserdampf zuschreiben.

[1]) E. Lau, Naturwissensch. 14, 982, 1926.

2. Auslöschung durch Argonzusatz. Nach Blackett und Franck[1]) ist das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs eng verbunden mit den im Schumanngebiet gelegenen Banden. Beide werden dem gleichen Anfangszustand zugeschrieben, dem niedrigsten angeregten Zustand des Moleküls. Die langwellige Grenze der Bandenreihe rührt von Übergängen her, in deren Endzustand das Molekül so viel Schwingungsenergie zurückbehält, wie es nur aufnehmen kann, also nahezu den Betrag der Dissoziationsarbeit. Das nach langen Wellen an diese Banden anschließende Kontinuum wird Übergängen zugeschrieben, bei denen mehr Energie, als zur Dissoziation erforderlich ist, im Endzustand des Moleküls zurückbleibt. Dies zertrennt sich deshalb in Atome, die mit kinetischer Energie auseinander fliegen. Ausgestrahlt wird der Rest, ebenso wie bei der Bandenstrahlung der Rest ausgestrahlt wird, welcher neben der vom Endzustand des Moleküls aufgenommenen Schwingungsenergie übrigbleibt[2]).

Zu den von Blackett und Franck herangezogenen Beweisgründen ist wohl noch die von Stark[3]) gemessene Intensitätsverteilung des Kontinuums hinzuzufügen: er fand ein starkes Anwachsen der Intensität nach kurzen Wellen, also nach den Banden hin, als deren Ausläufer das Kontinuum aufgefaßt wird.

Nach dieser Hypothese ist ein Kontinuum zu erwarten am Ende jeder Bandengruppe, bei deren Emission sich die Molekülbindung stark ändert. An dem ultravioletten Kontinuum können deshalb mehrere höhere Elektronenniveaus des Moleküls beteiligt sein. Andererseits können auch an die sichtbaren Bandengruppen des Viellinienspektrums Kontinua anschließen. Ob so das von Freeman[4]) gemessene Maximum bei 5000 zu deuten ist, kann vielleicht die Analyse der sichtbaren Banden lehren.

---

[1]) P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 400, 1925. Die dort gegebene Deutung ist modifiziert von J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 267.

[2]) Neben dem hier besprochenen Elementarvorgang (Anregungsenergie → Dissoziationsarbeit + kinetische Energie + Strahlung) müssen wir auch die Umkehrung für möglich halten: Zwei Wasserstoffatome fügen ihre kinetische Energie und die Dissoziationsarbeit mit der Energie eines Lichtquantes zusammen zur Bildung eines angeregten Moleküls. Hierbei liegt die Besonderheit in dem Zusammenwirken von geringer kinetischer Energie und geringer Lichtfrequenz, beide einem kontinuierlichen Bereich angehörend, deren jede für sich allein zur Anregung nicht hinreicht.

[3]) J. Stark, Ann. d. Phys. **54**, 89, Fig. 5, 1917. Allerdings ist nicht ganz ersichtlich, wie weit das Seriengrenzspektrum Einfluß auf diese Verteilung hat. Der Anstieg nach kurzen Wellen kann aber wohl keinesfalls dem Seriengrenzspektrum zugeschrieben werden.

[4]) J. M. Freeman, Astrophys. Journ. **64**, 122, 1926.

Zunächst sollte man für jeden einzelnen Schwingungszustand des angeregten Moleküls, dem ja seine eigene Bandenserie angehört (Übergänge nach der Reihe der Schwingungszustände des normalen Moleküls), auch ein besonderes, an diese Serie anschließendes Kontinuum erwarten, ohne daß sich allerdings eine Trennung dieser einander überlagernden Kontinua erwarten läßt. Deshalb sollte das beobachtete Kontinuum von langen Wellen her noch ein Stück in die Bandenserie hineinreichen. Das ist in der Tat der Fall.

Neuerdings hat E. E. Witmer auf Spektralaufnahmen Th. Lymans festgestellt, daß unter besonderen Bedingungen (elektrische Anregung des Wasserstoffs mit hohem Argonzusatz) eine einzelne Bandenserie, entsprechend einem bevorzugten Schwingungsquant des angeregten Moleküls, gesondert angeregt wird. Die Analyse der vollständigen Bandengruppe, die später Dieke und Hopfield[1]) gelungen ist, schreibt diesen unter Argonzusatz angeregten Molekülen drei Schwingungsquanten zu.

Weil hier ausnahmsweise die Anregung einer einzelnen Bandenserie gesondert gelingt, hat es Interesse, den Anschluß des Kontinuums an diese Serie zu untersuchen, der nun nicht mehr durch Überlagerungen beeinträchtigt sein kann, so daß ein Übergreifen des Kontinuums in die Banden hinein nicht mehr zu erwarten ist. Das Wasserstoffrohr wurde in Längsdurchsicht, abgeschlossen durch ein Flußspatfenster, an den auf Hochvakuum ausgepumpten Flußspatprismen-Spektrographen angesetzt. Das Rohr war vorher — abgesehen von dem Ansatz mit Flußspatfenster — auf 360° ausgeheizt. Wasserstoff wurde durch Pd-Rohr mit Wasserstoffflamme zugeführt. Die Aufnahmen zeigen zunächst ohne Argonzusatz sehr deutlich das kontinuierliche Spektrum, das von langen Wellen her in die Banden hineinreicht. Argonzusatz wandelt die vorher unübersichtlichen Banden in der von Lyman beschriebenen Weise in eine einfache Reihe um. Zugleich verschwindet das Kontinuum so vollständig, daß es auch bei Dauerbelichtungen nicht mehr hervortritt.

Eine klare Bestätigung der Hypothese von Blackett und Franck ist also auf diesem Wege nicht erreicht. Immerhin ist das Verschwinden

---

[1]) G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. 40, 299, 1926. Auf Grund dieser neuen Analyse muß für den Anregungsvorgang eine zufällige Resonanzbeziehung zwischen Argonatom und Wasserstoffmolekül angenommen werden, im Gegensatz zu der früher von Franck vertretenen Anschauung (Franck und Jordan, S. 267). Die Verfasser heben hervor, daß alle ihre Beobachtungen mit der von Blackett und Franck gegebenen Deutung des kontinuierlichen Spektrums in Einklang sind. Die Verfasser hatten die Freundlichkeit, ihre Ergebnisse Herrn Franck vor der Veröffentlichung mitzuteilen.

des Kontinuums keineswegs im Widerspruch mit der Theorie. Die Beobachtung wird verständlich durch die Annahme, daß nur stark schwingende Moleküle für die Emission des Kontinuums in Betracht kommen, nicht aber die durch Argonzusatz bevorzugten Moleküle mit nur drei Schwingungsquanten. Der Übergang von diesen wenig schwingenden Molekülen in ein dissoziiertes Atompaar ist hiernach vermutlich als eine allzu große und deshalb beim Strahlungsvorgang unwahrscheinliche Veränderung des Schwingungszustandes aufzufassen. Wenn demnach nur Moleküle, die von vornherein einen Vorrat an Schwingungsenergie haben, für die Emission in Betracht kommen sollen, so ist erst recht notwendig, daß sich das Kontinuum nicht einfach an die langwellige Grenze dieser Bandengruppe (Übergang vom nicht schwingenden, angeregten Zustand zum möglichst hoch schwingenden Normalzustand) anschließt, sondern mit voller Intensität weiter nach kurzen Wellen in die Bandengruppe hineinreicht. Das wird ohne Argonzusatz in der Tat beobachtet. Die Aufnahmen lassen das Kontinuum etwa bis herab zu 1450 Å.-E. erkennen. Jedoch ist eine kurzwellige Grenze mit dem Flußspat-Spektrographen nicht festzustellen, da auch dessen zunehmende Dispersion und Absorption ein Ende des Spektrums vortäuschen können.

3. Einheitlichkeit des Spektrums. Die dargestellten Versuche zeigen die verschiedenartige Einwirkung des Druckes auf das Kontinuum: Verstärkung durch hohen Wasserstoffdruck, andererseits Auslöschung durch Argonzusatz. Es hat Interesse zu untersuchen, ob verschiedene Teile des Kontinuums auf äußere Einwirkung in verschiedener Weise reagieren. Denn von vornherein ist es auffallend, daß ein so ausgedehntes kontinuierliches Band, von 1450 Å.-E. unter Umständen bis in die Nähe von H_α reichend [1]), einem einheitlichen Elementarvorgang angehören soll. Insbesondere heben Schüler und Wolf die Existenz eines Intensitätsminimums bei 4000 Å.-E. hervor, das A. Carst auf einer Aufnahme des Kanalstrahlspektrums fand. Wenn hieraus der Schluß gezogen wird, daß das Kontinuum aus wesensverschiedenen Teilen zusammengesetzt ist, wäre es merkwürdig, wenn die verschiedenen, charakteristischen Einwirkungen des Druckes alle Teile in gleicher Weise beeinflussen, so daß im Entladungsrohr zufällig immer ein einheitliches Kontinuum in Erscheinung tritt. Deshalb wurden Aufnahmen des Kontinuums unter möglichst verschiedenen Bedingungen mit einem Quarzprismen-Spektro-

[1]) A. Carst, Ann. d. Phys. **75**, 672, 1924. Fräulein Carst gibt an, daß das Kontinuum im Kanalstrahl unter Umständen mit großer Intensität über H_β nach langen Wellen hinausreicht, bei sehr hohem Druck sogar bis in die Nähe von H_α.

graphen, der einen großen Bereich (2200 bis 5500) auf einmal umfaßt, hergestellt. Dabei wurde besonders darauf geachtet, ob ein einzelner Teil des Kontinuums, z. B. der Teil oberhalb 4000 Å.-E., anders reagiert als der Rest.

Eine solche Bevorzugung eines Teiles wurde in keinem Fall beobachtet. Bei hohem Wasserstoffdruck erschien das ganze Kontinuum verstärkt relativ zum Viellinienspektrum. Sehr hoher Argonzusatz zu einem geringen Wasserstoffdruck löscht das ganze Kontinuum aus. Bei geringerem Argonzusatz bleibt das Kontinuum einheitlich erkennbar. Hoher Zusatz von Helium-Neon-Mischung scheint nur eine geringere Schwächung des Kontinuums zustande zu bringen. Die Stromdichte wurde in einem Entladungsrohr im Verhältnis 1 : 80 verändert, in dem ein weites Stück und eine Kapillare hintereinandergeschaltet waren; wenn auch das Verhältnis des Kontinuums zu den Linien sich hierbei, wie bekannt, verändert, tritt kein einzelner Teil des Kontinuums gesondert hervor.

Besonders wurde der Einfluß eines starken Magnetfeldes untersucht. Bei den Jodbanden ist bekannt, daß ein starkes Magnetfeld die Intensität nach langen Wellen verlagert und gleichzeitig schwächt [1]). Da Blackett und Franck dies Kontinuum des Wasserstoffs als Fortsetzung einer Bandenreihe auffassen, unterschieden von den Banden selbst dadurch, daß die Schwingungsenergie des Endzustandes die Dissoziationsarbeit übersteigt, wurde die Einwirkung des Magnetfeldes auf die Intensitätsverteilung des Kontinuums untersucht. Das Entladungsrohr aus Quarzglas wurde parallel den Kraftlinien durch die durchbohrten Polschuhe eines Magneten geführt. Das Feld betrug 20000 Gauß. Eine Verlagerung der Intensität findet nicht in merklichem Maße statt. Das Feld schnürt bei niederen Drucken die Strombahn einer längs durchgeführten Entladung in bekannter Weise zusammen und vergrößert so Stromdichte und Flächenhelligkeit. Deshalb lassen sich nicht genaue Angaben über die Gesamtintensität machen. Keinesfalls bewirkt das Feld eine auffallende Intensitätsänderung. Insbesondere wird nicht ein Teil des Kontinuums gesondert vom Feld beeinflußt.

Während also im Entladungsrohr das Kontinuum bei allen untersuchten Bedingungen als einheitliches Ganzes erscheint, tritt, wie erwähnt, im Kanalstrahl unter Umständen ein Intensitätsminimum bei 4000 Å.-E. auf. Vielleicht läßt sich dies auf Grund von Starks [2]) Aufnahmen des

[1]) Literaturangaben über die von W. Steubing entdeckte Erscheinung bei O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **27**, 189, 1924.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 248, 1917. Auf die Deutung als Seriengrenzspektrum weisen zuerst Schüler und Wolf hin. Die Deutung als Seriengrenzspektrum kann vielleicht zu einer praktisch wertvollen Anwendung führen:

Kanalstrahlspektrums deuten. Er fand ein sehr intensives Spektrum von 360 mμ nach kurzen Wellen bis an die Grenze des beobachteten Bereiches sich erstreckend, während zugleich für längere Wellen kein Kontinuum oder nur ein sehr schwaches erkennbar war. Der Lage nach ist dies als das eingangs erwähnte Seriengrenzspektrum des Wasserstoffatoms aufzufassen. Stark beobachtete im gewöhnlichen Kanalstrahlrohr, also bei niederem Druck. Demgegenüber ist das beschriebene, auffallende Intensitätsminimum bei 4000 auf einem Spektrum beobachtet, das Wien von einem Kanalstrahl herstellte, den er in einen Beobachtungsraum hohen Druckes (7 mm) hineinschoß. Nun hat Paschen[1]) am Helium beobachtet, daß das Kontinuum schon vor der Seriengrenze, zwischen den letzten Gliedern der Serie beginnt. Wenn wir dies Übergreifen des Kontinuums Störungen zuschreiben, die einem Starkeffekt gleichbedeutend sind, so verstehen wir, daß bei dem hohen Druck des Wienschen Kanalstrahlversuches das Übergreifen besonders stark wird. Hinzukommt, daß von allen Gasen Wasserstoff weitaus die höchste Empfindlichkeit für Starkeffekt zeigt und außerdem stärkere Molekularfelder besitzt als Helium. Deshalb scheint uns die Auffassung möglich, daß das im Kanalstrahl beobachtete Kontinuum mit dem Minimum bei 4000 das Zerfallsspektrum des Moleküls darstellt, überlagert vom Seriengrenzspektrum des Atoms, dessen Grenze durch Druck verbreitert ist[2]). Andererseits ist das im Entladungsrohr beobachtete Kontinuum wahrscheinlich als einheitlich aufzufassen, da es verschiedenartigen äußeren Einwirkungen gegenüber als einheitliches Ganzes reagiert.

Der Helmholtz-Gesellschaft schulde ich Dank für die Beschaffung des hier verwendeten Quarzgerätes.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, November 1926.

Absorptionsbeobachtungen im äußersten Ultraviolett sind schwierig, weil dort bisher keine intensive kontinuierliche Lichtquelle bekannt ist. Zu erwarten ist nunmehr ein intensives kontinuierliches Spektrum als Seriengrenzspektrum der Lymanserie von 912 Å.-E. nach kurzen Wellen sich erstreckend, anzuregen im Kanalstrahl, nicht aber im Entladungsrohr.

[1]) F. Paschen, Berl. Ber., Phys.-Math. Kl., 1926, S. 135.

[2]) In der Glimmentladung tritt im allgemeinen kein Wiedervereinigungsleuchten auf, also nicht die Emission eines Seriengrenzspektrums, sondern vor allem Anregungsleuchten (Franck und Jordan, S. 98). Als Ausnahme wies Paschen in der elektrischen Entladung in Helium Wiedervereinigungsleuchten nach an Stellen, an denen das elektrische Feld und damit die Elektronengeschwindigkeit besonders klein ist. Gerade für den Beobachtungsraum des Kanalstrahlrohrs ist ungestörtes Wiedervereinigungsleuchten wegen des Fehlens äußerer elektrischer Felder zu erwarten.

Umwandlungserscheinungen bei leicht schmelzbaren Legierungen (Rosesches Metall).

Von R. Fleischmann aus Erlangen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1926.)

Die untersuchte Sn-Pb-Bi-Legierung besitzt drei Modifikationen, die mit σ, α, β bezeichnet werden. Es sind ohne Umschmelzen nur die Umwandlungen $\sigma \rightarrow \alpha$, $\alpha \rightarrow \beta$ und $\beta \rightarrow \alpha$ möglich. Die beiden letzten werden mit Hilfe von Volumen- und Widerstandsmessungen verfolgt und die Geschwindigkeit der Umwandlung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Thermoelektrische Beobachtungen stützen das Ergebnis.

Das eigentümliche Verhalten der leicht schmelzbaren Roseschen Legierung (1 Sn, 1 Pb, 2 Bi, Schmelzpunkt 96°) wurde zunächst von G. A. Erman, H. Kopp und W. Spring[1]) untersucht. Sie fanden unregelmäßige Änderung des Volumens mit der Temperatur, ja Zusammenziehung an Stelle der erwarteten Ausdehnung.

E. Wiedemann[2]) vermutete, daß die betreffenden Erscheinungen auf molekularer Umlagerung beruhen, und konnte dies durch Versuche bei gleichbleibender Temperatur nachweisen. Er fand nach dem Erwärmen bei 80° eine zeitliche Zusammenziehung, bei der Abkühlung bei 60° eine zeitliche Ausdehnung der Legierung[3]).

Durch ihn angeregt, unternahm L. Weber[4]) Messungen des elektrischen Widerstandes. Er brachte die Legierung in flüssigem Zustand in ein Kapillarrohr und verfolgte den Widerstand bei langsam abnehmender Temperatur. Außer beim Erstarren trat nur bei 35° eine Unstetigkeit auf. Beim neuerlichen Erwärmen stieg der Widerstand oberhalb 80° über den Wert beim Abkühlen; eine neuerliche Abkühlung ohne Schmelzen und Versuche bei konstanter Temperatur wurden nicht vorgenommen. Eine

---

[1]) G. A. Erman, Pogg. Ann. **9**, 564, 1827. H. Kopp, Liebigs Ann. **93**, 219, 1855. W. Spring, Ann. chim. phys. (5) **7**, 178, 1876; Bull. de Belg. (2) **39**, 559, 1875.

[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **3**, 237, 1878.

[3]) Schon früher hatte C. C. Person aus dem Auftreten von Wärmeentwicklungen und aus dem Verlauf der spezifischen Wärme auf „Zersetzung" und „Rekomposition" der Legierung geschlossen. (Pogg. Ann. **73**, 472, 1848; ferner **76**, 434 und bes. S. 586—603, 1849.) Untersuchungen über die spez. und die Umwandlungswärme haben noch angestellt der gleiche Erman (Pogg. Ann. **20**, 282, 1830); L. Schüz (Wied. Ann. **46**, 177, 1892) und besonders D. Mazzotto (Atti di Torino **17**, 111, 1881, vgl. Beibl. **6**, 858, 1882).

[4]) C. L. Weber, Wied. Ann. **27**, 145, 1886.

weitere Unregelmäßigkeit bestand darin, daß der Widerstand bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Tage bis um 3 Proz. abnahm.

In neuerer Zeit untersuchten F. Hauser[1]) und H. Richter[2]) die Legierung mit dem Metallmikroskop. Auch eine Arbeit von K. Bux[3]) ist zu nennen. Es war nur beim ersten Abkühlen in der Gegend von 46° eine Umwandlung sichtbar.

Ergebnis der vorliegenden Arbeit.

Um den Gang der Erscheinungen besser übersehen zu können, sei gleich hier das Ergebnis der Versuche angegeben. Die Legierung besitzt drei Modifikationen, die wir mit σ, α, β bezeichnen wollen. Die erste, σ, entspricht dem eben erstarrten Metall; beim Abkühlen verwandelt sie sich in der Gegend von 60° in eine zweite, α; bei neuerlichem Erwärmen, das aber nicht bis zum Schmelzen fortgesetzt wird, tritt oberhalb 76° wieder eine Umwandlung ein, die aber nicht zur Modifikation σ zurückführt, sondern zu einer neuen, β. Modifikation β ist oberhalb, α unterhalb 76° stabil. Immer, wenn beim Erwärmen oder Abkühlen die Temperatur 76° überschritten wird, erfolgt die Umwandlung in die andere Modifikation. In einem beschränkten Temperaturgebiet treten Unterkühlungserscheinungen hinsichtlich der Modifikationen auf. σ kann nur durch Schmelzen und neuerliches Erstarren wieder erhalten werden. Ob die Modifikationen verschiedene Kristallstruktur (Raumgitter) aufweisen, soll eine röntgenographische Untersuchung entscheiden.

1. Die Änderungen des Volumens.

Es wurden Versuche angestellt, um die Umlagerung durch Bestimmung von Änderungen im Auftrieb zu verfolgen. Das Verfahren wurde verlassen, trotzdem es grundsätzlich Vorzüge zu haben schien, da die Überwindung einer Reihe von Fehlerquellen zu große Schwierigkeiten mit sich brachte. Darauf wurde ein Dilatometer benutzt.

Versuchsanordnung. Das Dilatometer bestand aus einem zylindrischen Glasrohr, das durch eine aufgeschliffene Kappe mit einer Kapillare verbunden war. Die Einzelheiten sind aus Fig. 1 zu ersehen. Das von J. Würschmidt angegebene Zwischenstück ermöglicht es, das Volumen an einem Quecksilberfaden zu beobachten, obwohl das Dilatometer mit

[1]) F. Hauser, ZS. f. Phys. 5, 221, 1921.
[2]) H. Richter, Diss. Erlangen 1921 (ungedruckt).
[3]) K. Bux, ZS. f. Phys. 14, 316, 1923.

Paraffinöl gefüllt ist. Bei A wird eine Luftpumpe zum Evakuieren des Dilatometers angeschlossen, durch den Hahn B läßt man die letzten Luftbläschen entweichen. Man füllt zuerst mit Hg, der Hahn C bleibt dann vom Öl unberührt. Ein Vorversuch, bei dem die Volumenänderung von Hg verfolgt wurde, ergab, daß die Anordnung ohne merkliche Fehler arbeitete.

Die untersuchte Legierung hat die Zusammensetzung Sn 23,553; Pb 27,545; Bi 48,902 Gewichtsteile, wie bei E. Wiedemann und W. Spring. Das Zusammenschmelzen geschah mit Hilfe einer von oben herangebrachten Wasserstoffgasflamme, wobei man vom höchstschmelzen-

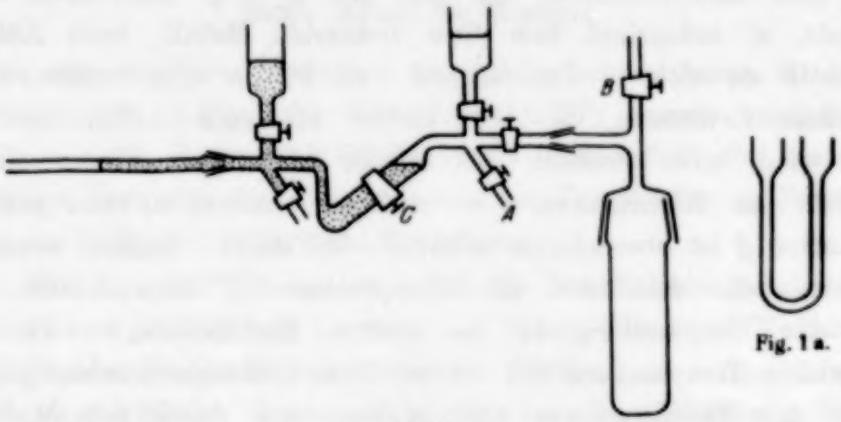


Fig. 1.

Fig. 1a.

den Metall ausging. Für die Dilatometerversuche wurde die Legierung in einem Reagenzrohr zylindrisch gegossen.

Versuche. Es kommen drei Umwandlungen, $\sigma \longrightarrow \alpha$, $\beta \longrightarrow \alpha$ und $\alpha \longrightarrow \beta$, vor, die getrennt zu untersuchen sind. Der erstere Vorgang wurde von E. Wiedemann qualitativ verfolgt; er geht unter Volumenausdehnung vor sich. Damit dadurch keine Spannungen entstehen, darf das Metall die innere Wand des Dilatometergefäßes nicht berühren. Meine Volumenuntersuchung bezieht sich nur auf den Vorgang $\beta \longrightarrow \alpha$ und $\alpha \longrightarrow \beta$. Da man hier vom festen Zustand des Metalls ausgehen kann, so braucht man kein Schutzgefäß.

Gang des Volumens mit der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur dehnt sich die Legierung, wie zu erwarten ist, zunächst aus. Das Volumen nimmt bei höherer Temperatur langsamer zu als bei niederer, d. h. der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Oberhalb 76° bis 80° tritt eine Volumenverminderung ein ($\alpha \longrightarrow \beta$), die bei konstanter Temperatur zu einem Grenzwert fortschreitet. Ist dieser Vorgang im wesentlichen beendet, so tritt beim Erhöhen der Temperatur

eine weitere Ausdehnung ein. Falls man die Temperatur ohne zeitweiliges Konstanthalten auf über 76° erhöht, so überlagern sich die durch die Umwandlung bewirkte Verminderung und die durch die Erwärmung hervorgerufene Vermehrung des Volumens. Umgekehrt tritt beim Abkühlen auf unter 76° bei konstanter Temperatur Ausdehnung ein und dann bei Temperaturabnahme die normale Zusammenziehung. Die in Fig. 2 und Tabelle 2 a angegebenen Ablesungen stammen von einer Beobachtung bei abnehmender Temperatur. Die angegebenen Skalenteile geben die Länge des Hg-Fadens in der Kapillare in Millimetern an. Die Abkühlung von 90,6° auf 78,0° (Modifikation β) geschah rasch, um gewisse Störungen zu vermeiden. Bei etwa 70° wurde die Umwandlung $\beta \longrightarrow \alpha$ abgewartet und erst dann langsam weitergekühlt ($\vartheta = 68{,}3°$ bis $14{,}6°$).

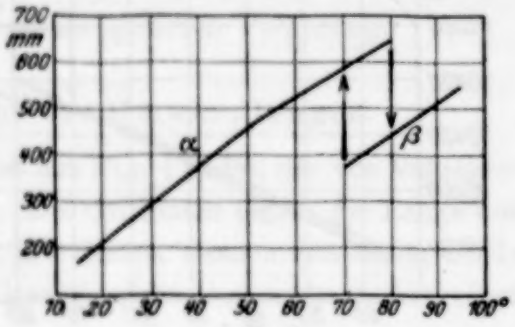


Fig. 2.

Tabelle 2a.

ϑ	Skalenteile	ϑ	Skalenteile
90,6°	514,5	52,6°	473
78,0	429	50,0	455,5
—	—	46,5	428
72,8	601	44,5	412
68,3	573	39,1	371
63,0	541	34,3	334
61,0	529	27,1	276,5
58,0	511	14,6	184
55,9	497		

Tabelle 3a.

ϑ	w	ϑ	w
90,0°	0,10785	16,9°	0,09527
86,6	0,10755	46,8	0,10129
77,5	0,10670	74,4	0,10710
71,2	0,10602	—	—
65,8	0,10543	82,7	0,11208
61,0	0,10480	89,5	0,11249
—	—	75,0	0,11160
59,1	0,10435	—	—
53,0	0,10315	63,8	0,10505
43,8	0,10150	12,5	0,09530
34,0	0,09945		
31,8	0,09900		

2. Die Änderungen des Widerstandes.

Meßvorrichtung. Zur Messung der kleinen Widerstände wurde eine Thomsonsche Doppelbrücke benutzt, die aus zwei Widerstandsdrähten mit Schleifkontakt gebildet war. Der Vergleichswiderstand hatte 0,1 Ω. Um die Genauigkeit zu verzehnfachen, wurden je zwei Rheotandrähte angefügt, die möglichst genau auf den 4,5 fachen Brückenwiderstand abgeglichen waren[1]). Die Korrekturen, die schließlich anzubringen waren,

[1]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Phys., 14. Aufl., S. 508.

blieben unter der Genauigkeitsgrenze. Die Tabellen enthalten direkt den Wert des Widerstands.

Herstellung der Widerstandsdrähte. Durch Ausziehen eines Glasrohrs ($2r = 1{,}5$ cm; Wanddicke 1,8 mm) wurden U- oder V-förmige Röhrchen mit Erweiterungen an beiden Enden hergestellt (Fig. 1 a). Das Röhrchen hing in einem Drahtgestell, die zweimal zwei Zuleitungsdrähte wurden am Stativ befestigt und an den blanken Enden vorher mit Rosemetall überzogen. Das Ölbad, das zur Erwärmung diente, wurde auf etwa 130° gebracht und das Metall eingefüllt. Unterhalb 60° sprang das Röhrchen.

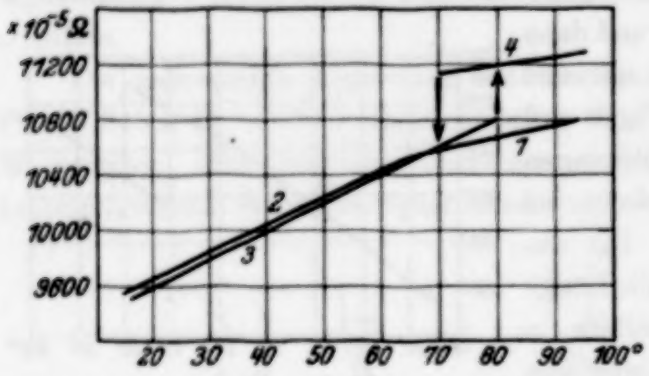


Fig. 3.

Versuche. Ölbad samt Röhrchen wurde zum Erstarren eine Zeitlang auf etwas unterhalb 96° gehalten, hierauf wurde langsam gekühlt (Fig. 3, Linie 1, Modifikation σ, in Tabelle 3 a ϑ zwischen 90 und 61°). Bis gegen 60° war der Abfall linear, bei dieser Temperatur hörte man ein Knacken, das teils vom Zerspringen der Glashülle, teils aber auch von inneren Vorgängen herrührte. Die Temperatur wurde konstant gehalten (bei dem Versuch der Tabelle 3 a 20 Minuten), eine Widerstandsänderung ist kaum wahrnehmbar, wohl aber bemerkt man bei weiterer Temperaturerniedrigung, daß der Widerstand steiler abfällt (Linie 2; in der Tabelle $\vartheta = 59{,}1°$ bis 31,8°). Hielt man danach den Draht einige Stunden auf der Zimmertemperatur, so war eine Widerstandsabnahme zu bemerken (ähnlich wie bei Weber). Zwischen der Beobachtung für $\vartheta = 31{,}8°$ und der für $\vartheta = 16{,}9°$ in Tabelle 3 a waren 18 Stunden verflossen. Bei neuerlichem Erwärmen erfolgte die regelmäßige Zunahme (Linie 3; in der Tabelle 16,9° bis 74,4°), die über den Wert bei der ersten Abkühlung hinausführte. Oberhalb 78° vollzog sich die Umwandlung (Widerstandszunahme bis gegen Linie 4); nachdem sie abgewartet war, wurde weiter erwärmt ($\vartheta = 82{,}7°$ bis 89,5°); beim Abkühlen unter 72° erfolgte die Rückumwandlung. Wenn nach deren Beendigung nochmals erwärmt wurde, so trat stets die Umwandlung ein, die zur Linie 4 zurückführte; nach neuerlichem Abkühlen erfolgte immer wieder die Rückumwandlung. Nachdem sie vor sich gegangen war, wurde weiter gekühlt ($\vartheta = 63{,}8°$

bis 12,5°). Die Überlagerung der zeitlichen und thermischen Änderung ist hier genau so zu beobachten wie beim Volumen.

Da die zeitliche Änderung in analoger Weise vor sich geht, darf man einen Umwandlungspunkt annehmen. Darüber hinaus zeigt der Widerstandsversuch deutlich; daß oberhalb 76° zwei verschiedene stabile Modifikationen, σ (Linie 1) und β (Linie 4), möglich sind. Die Versuche über den Gang der Thermokraft führen zur gleichen Folgerung.

3. Der zeitliche Ablauf der Umwandlungen.

Der Verlauf von $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$ ist aus Fig. 4 und 5, die von Volumenbeobachtungen stammen, zu ersehen. Die Ordinaten geben die Länge des Quecksilberfadens in Millimetern an. Die Zeiten werden von einem willkürlichen Anfangspunkt gezählt; es kann ja nicht ohne weiteres festgelegt

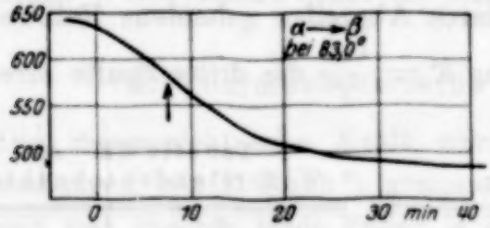


Fig. 4.

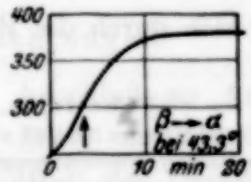


Fig. 5.

werden, von welchem Augenblick an die Zeit zu rechnen ist, da die Temperatur des Bades nicht plötzlich geändert werden kann. Die zeitliche Änderung bei konstanter Temperatur führt von einem Anfangsvolumen v auf ein Endvolumen v_0 oder beim Widerstand von w auf w_0. Falls die Erscheinung nach Art einer monomolekularen Umwandlung vor sich geht, so muß die Differentialgleichung gelten $\frac{dx}{dt} = -K \cdot x$, dabei kann x die Größe $v - v_0$ oder $w - w_0$ bedeuten. K ist eine Konstante (hinsichtlich der Zeit), die als Umwandlungsgeschwindigkeit bezeichnet werden soll. Die Gültigkeit dieser Differentialgleichung wird an ihrem Integral $x = x_0 e^{-Kt}$ geprüft. Diese Funktion hat bekanntlich die Eigenschaft, daß ihr Wert nach Verlauf einer festen Zeit T (Halbwertzeit) sich immer halbiert. Nichts anderes besagt die Gleichung $x_0 e^{-K(t+T)} = \frac{1}{2} x_0 e^{-Kt}$. Durch Logarithmieren folgt $T = \frac{\ln 2}{K}$. Durch Abgreifen an den graphischen Darstellungen zeigte sich, daß die Halbierung von einem gewissen Zeitpunkt an (in Fig. 4 und 5 durch einen Pfeil gekennzeichnet) mit guter Annäherung

eintritt. Damit ist die Gültigkeit des Exponentialgesetzes erwiesen. Gleichzeitig ergibt sich dabei die Größe T und damit K. Da die Umwandlung eine gewisse Zeit dauert, kann ihr Ablauf durch rasches Eintauchen in ein entsprechendes Bad bei Temperaturen erzwungen werden, die sich stark von 76° unterscheiden. Solche Versuche wurden ausgeführt und zeigten, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit K eine Funktion der Temperatur ist; diese Größe wurde graphisch, d. h. durch Abgreifen der Halbwertzeit an den zu Fig. 4 und 5 analogen Kurven, bestimmt.

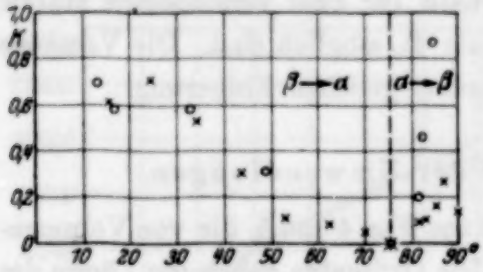


Fig. 6.

Tabelle 6a und 6b; Fig. 6 enthält das Ergebnis aller dieser Versuche. Unter ϑ ist diejenige Temperatur zu verstehen, bei der die Umwandlung erzwungen wurde, T ist die durch Abgreifen gefundene Halbwertzeit, aus der sich durch die Beziehung $K = \frac{\ln 2}{T}$ die dritte Spalte errechnet.

Tabelle 6a.
Aus Volumenbeobachtung.

ϑ	T graph. Min.	K aus $\frac{\ln 2}{T}$	K num.
15,7°	1,2	0,58	0,61
24,4	1,0	0,70	0,95
34,2	1,3	0,535	0,53
43,4	2,3	0,30	0,30
52,8	5,9	0,118	0,109
62,2	9,0	0,077	0,080
70,1	13,5	0,052	0,055
—	—	—	—
81,6	~ 7,7	~ 0,089	0,091
83,0	8,0	0,087	0,103
85,1	4,1	0,17	0,165
86,8	2,3—3,0	0,23—0,30	0,28
90,2	5,25	0,131	0,130

Tabelle 6b. Aus Widerstandsbeobachtung.

ϑ	T graph. Min.	K aus $\frac{\ln 2}{T}$
13,0°	1,0	0,695
16,8	1,2	0,58
33,0	1,2	0,58
48,8	2,2	0,315
—	—	—
81,5	3.5	0,20
82,2	1,5	0,46
84,7	0,8	0,87

Die vierte Spalte enthält Werte für K, die nach dem bei Willers[1]) beschriebenen Verfahren numerisch bestimmt wurden. Liegen nämlich Beobachtungen mit gleichen Zeitabständen vor, so kann K auch durch Rechnung gefunden werden.

In der Figur sind die durch Widerstandsmessung gefundenen K-Werte durch kleine Kreise, die aus Volumenbeobachtungen erhaltenen durch

[1]) Fr. A. Willers, Numerische Integration, Sammlung Göschen, S. 74ff. Man setze $\gamma_1 = 0$; $\gamma_2 = K$.

Kreuze eingetragen. Der numerische Wert für 24,4° scheint auf Störungen zu beruhen. Der Stern zwischen 75° und 76° deutet den Umwandlungspunkt an, dem natürlich der Wert $K = 0$ zukommt.

Es fällt auf, daß die Beobachtungen des Widerstands zu höheren Werten führen als die des Volumens. Aus Arbeiten von Mazzotto[1]) und Person[1]) ist bekannt, daß die Legierung bei $\beta \rightarrow \alpha$ etwa 3 cal entwickelt, bei $\alpha \rightarrow \beta$ absorbiert. Die große Verschiedenheit der K-Werte besonders in der Gegend von 80° erklärt sich dadurch, daß infolge der Absorption einer beträchtlichen Wärmemenge die Umwandlung bei einer niedrigeren als der Badtemperatur (spezifische Wärme nur rund 0,04!), also mit viel geringerem K beobachtet wird[2]); Analoges gilt unterhalb 76°. Diese Erscheinung kann bei dem dünnen Widerstandsdraht nicht annähernd im gleichen Maße auftreten. Die aus der Widerstandsmessung gefundenen Werte müssen daher als verlässiger gelten.

4. Thermoelektrische Beobachtungen.

Die thermoelektrische Kraft wurde im Anschluß an Amalgamuntersuchungen von E. Both[3]) gemessen. Er füllte das Metall in ein Glasrohr und brachte beide Enden je in ein Ölbad; das Zwischenstück befand sich in der Luft (auf Zimmertemperatur). Da eine Umwandlung auftritt, sind die so gewonnenen Ergebnisse notwendig fehlerhaft, da der Stromkreis aus drei Metallen Rose α, Rose β, und dem Vergleichsmetall, besteht, wobei die Modifikationen α und β mit einer unbekannten Temperatur aneinanderstoßen. Diese Unsicherheit läßt sich nicht umgehen; man muß deshalb Versuche anstellen, bei denen der Draht so behandelt wird, daß er seiner ganzen Länge nach und während der ganzen Versuchsdauer praktisch aus einer einheitlichen Modifikation oder Modifikationsmischung besteht.

Versuche. Aus Widerstands- und Volumenmessung (vgl. Fig. 6) geht hervor, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit K in der Gegend von 20° nur mehr wenig von der Temperatur abhängt. Wird ein Draht der Modifikation β[4]) (zur Zeit $t = 0$ der Fig. 7) aus einem 85°- rasch in

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 8.

[2]) Eigene Versuche ergaben während eines bei 43° verfolgten Umwandlungsvorgangs einen Temperaturunterschied zwischen dem Metall im Innern des Dilatometers und dem konstanten Bad, der sich auf 6° steigerte.

[3]) E. Both, Diss. Erlangen 1914.

[4]) Modifikation β wurde durch hinreichend langes Erwärmen auf etwa 86° (ungefähr 15 Min.) erhalten.

ein 15°-Bad zur Abkühlung getaucht und die Lötstellen gleich darauf in zwei Bäder von 15 und 25° gebracht, so gilt längs des ganzen Drahtes für die Umwandlung nahezu derselbe Wert der Geschwindigkeitskonstanten K. Wir dürfen also erwarten, einen zu Fig. 4 und 5 analogen Gang der Umwandlung zu erhalten. Ein Versuch dieser Art wird durch

Fig. 7.

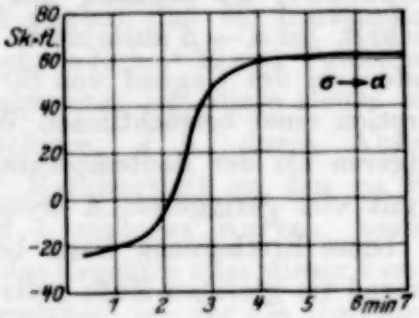


Fig. 8.

Fig. 7 wiedergegeben. Die Kurve zeigt die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ deutlich. 100 Skalenteile entsprechen einer elektromotorischen Kraft von $1{,}27 \cdot 10^{-4}$ Volt.

Der gleiche Versuch wurde auch statt mit Modifikation β mit Modifikation σ angestellt. Zwar ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur für $\sigma \rightarrow \alpha$ nicht bekannt, aber der Versuch, dessen Verlauf aus Fig. 8 zu ersehen ist, kann die Verschiedenheit von σ und β nochmal erweisen.

Die Umwandlung setzt nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein; das tritt besonders bei diesen Versuchen hervor.

Einige Konstanten der Legierung. Durch Vergleichsbeobachtungen im Dilatometer mit Hg-Füllung ließ sich berechnen:

Kubischer Ausdehnungskoeffizient zwischen	15°—53°	0,000 068	Mod. α,
	55°—75°	0,000 022	
	78°—90°	0,000 043	Mod. β,
Temperaturkoeffizient des Widerstandes	15°—75°	$\frac{1}{470}$	Mod. α,
	75°—90°	$\frac{1}{1500}$	Mod. β.

Betrag der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ (reduz. auf 76°): Das Volumen vermindert sich um 0,61 Proz., der Widerstand nimmt um 2,9 bis 3,9 Proz. zu.

Abweichungen. Außer den besprochenen Umwandlungen, den Hauptumwandlungen, treten noch zeitliche Änderungen von geringerer Größe auf, die meist wesentlich langsamer vor sich gehen, so daß sie den

Ablauf der Hauptumwandlung nur unerheblich zu beeinflussen vermögen. So nehmen oberhalb etwa 86° (Modifikation β) Volumen und Widerstand ab, unterhalb dagegen zu. Der Betrag dieser langsamen Änderung mag auf $^1/_{10}$ vom Betrag der Hauptumwandlung geschätzt werden. Weiter ergibt sich beim Konstanthalten der Modifikation α auf 70° eine allmähliche Abnahme des Widerstandes und des Volumens. Die Thermokraft zeigt weitergehende Besonderheiten.

Ganz ähnliche Verhältnisse werden nach den bisherigen Erfahrungen bei der Woodschen Legierung, dem d'Arcetschen Metall und ähnlichen Legierungen vorhanden sein, worauf ich später zurückzukommen hoffe.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann an dieser Stelle für die Anregung und das fördernde Interesse meinen Dank auszusprechen.

Notiz über einen geplanten Versuch zur Prüfung der Äthertheorie des Lichtes.

Von A. H. Bucherer.

(Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

Bekanntlich ist der Michelson-Morleysche Versuch vielfach als Beweis gegen die Äthertheorie und zugunsten der Einsteinschen Relativitätstheorie gedeutet worden. Es soll gar nicht geleugnet werden, daß dieser Versuch der Äthertheorie große Schwierigkeiten bereitet. Noch größer würden diese Schwierigkeiten sein, wenn die Theorie dieses Versuchs in allen Einzelheiten klar und überzeugend wäre. Letzteres ist nicht der Fall. In der Tat fehlt es, um auf einen wesentlichen Punkt hinzudeuten, an unserer Kenntnis der Reflexion an schnell bewegten Spiegeln. Bei diesem Stand der Ätherfrage schien es mir lohnend, ein Experiment zu ersinnen, welches einen eindeutigeren Schluß auf die Rolle des Äthers zuläßt, und zwar unter Vermeidung von Spiegeln. Dies führte zu folgendem Schema.

Gegeben ein längeres Rohr mit sehr kleiner lichter Weite, und zwar sei das Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Rohres höchstens 10^{-4}, d. h. gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeit der jährlichen Bewegung der Erde zur Lichtgeschwindigkeit. Bringt man dieses Rohr in die Richtung der Erdbewegung, so wird ein paralleles Lichtbündel, welches an dem einen Ende des Rohres eintritt, am anderen Ende durch das Auge erkennbar sein. Dreht man das Rohr um 90^0, so daß seine Achse nunmehr senkrecht zur Erdbewegung steht, so wird der Lichtstrahl nicht mehr aus dem Rohre austreten können, wenn die bisherige Äthertheorie zu Recht besteht. Denn nach dieser Theorie pflanzt sich ein Lichtstrahl in dem elastischen Medium so fort, als wenn die Lichtquelle ruhte. Wir betrachten der Einfachheit halber einen Lichtblitz, entsprechend einer sehr kurzen Emissionszeit. Dann breitet sich diese Störung des elastischen Mediums, d. h. des Äthers, im wesentlichen so aus, als ob der betreffende Punkt des Äthers, von dem die Störung ausging, in dem Medium ruhte. Folglich kann die Ausbreitung dieser Störung, die in das Rohr eingetreten ist, das Ende nicht erreichen, weil unterdessen das Rohr sich fortbewegt hat. Das Licht wird an den Wänden des Rohres absorbiert. Versuche, um diese Frage zu prüfen,

sind in Vorbereitung. An Stelle des Auges tritt das Thermo-Element und eventuell bei späteren Versuchen die photographische Platte.

Es sei beiläufig bemerkt, daß, wie auch dieser Versuch ausfallen möge[1]), für oder gegen die bisherige Äthertheorie, die Aufgabe des Physikers bestehen bleibt, ein Bild der optischen Vorgänge zu schaffen, das die Erscheinungen der Polarisation und der Beugung aus den Eigenschaften eines elastischen Mediums erklärt.

Bonn, den 8. Dezember 1926.

---

[1]) Wie Verfasser demnächst zeigen wird, ergibt sich aus dem Energiesatz und dem Impulssatz im Zusammenhang mit dem Hasenöhrlschen Satz $E = mc^2$, daß die bisherige Äthertheorie logisch nicht bestehen kann.

Ein Satz über räumliche Quantelung.

Von **Konrad Knopp** in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

Es wird ein einfacher, von physikalischen Voraussetzungen freier Beweis dafür gegeben, daß man stets zu den gleichen inneren Quantenzahlen des Atomzustandes kommt, in welcher Reihenfolge man auch die Koppelung der einzelnen Elektronen vorgenommen denkt.

Die Herren A. Landé und S. Goudsmit legten mir die folgende Fragestellung vor: Bei der Vektoraddition der Bahn- und Spinnimpulse der einzelnen Elektronen zum Gesamtimpuls des Atoms nimmt der letztere verschiedene Werte an („innere Quantenzahl" des Atomzustandes), entsprechend der durch die Koppelungsverhältnisse vorgeschriebenen Reihenfolge beim sukzessiven Aufbau des Impulsvektorgerüstes. Durch adiabatische Prozesse lassen sich nun die Koppelungsverhältnisse beliebig stetig ändern, während gleichzeitig die statistischen Gewichte der Atomzustände erhalten bleiben. Da nun der Gesamtimpuls durch das statistische Gewicht bestimmt ist, folgt, daß die Gesamtheit der Atomimpulswerte von den Koppelungsverhältnissen unabhängig sein muß, anders ausgedrückt, daß man stets zu den gleichen inneren Quantenzahlen kommen muß, ganz gleich, in welcher Reihenfolge man die Koppelung der einzelnen Elektronen vorgenommen denkt.

Die Unabhängigkeit des Additionsresultates soll nun ohne Hinzuziehung physikalischer Voraussetzungen (Adiabatensatz) bewiesen werden. Ein solcher Beweis ist zwar schon von R. de L. Kronig[1]) gegeben worden, wird jedoch der Einfachheit der zugrunde liegenden mathematischen Verhältnisse nicht gerecht. Darum ist es vielleicht von Interesse, den folgenden kurzen Beweis mitzuteilen.

Ihres physikalischen Gewandes entkleidet, läuft die Fragestellung ersichtlich zunächst (d. h. wenn es sich nur um drei Vektoren handelt) auf folgende rein mathematische Behauptung hinaus:

Es seien a, b, c drei gegebene nicht-negative ganze Zahlen. Mit zwei Vektoren von den Längen a und b lassen sich die ganzzahligen Vektoren mit den Längen

$$x = |a-b|, \quad |a-b|+1, \quad \ldots, \quad a+b \tag{1}$$

[1]) R. de L. Kronig, A Theorem on Space Quantization, Proc. Nat. Acad. of Sciences **12**, 330, 1926.

aufspannen. Jeden dieser Vektoren kombiniere man mit einem Vektor der Länge c und spanne damit wieder alle ganzzahligen Vektoren y auf. Man betrachte die Menge M der ganzen Zahlen y, eine jede so oft genommen, wie sie auf dem beschriebenen Wege erhalten wird. Analog sei N die Menge der ganzen Zahlen, die man in genau entsprechender Weise erhält, wenn man erst a und c und darauf jeden der gewonnenen Werte mit b kombiniert.

Dann wird behauptet, daß M und N identisch sind, d. h. daß beide Mengen dieselben Zahlen enthalten und jede einzelne gleich oft.

Trägt man die nach (1) aus a und b erhaltenen Werte x als Abszisse und die durch Kombination eines jeden x mit c erhaltenen Werte y als

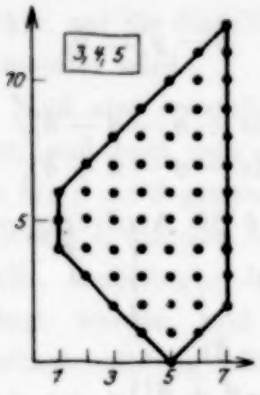


Fig. 1.

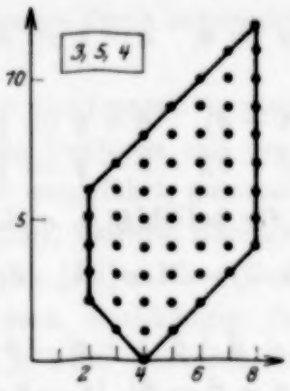


Fig. 2.

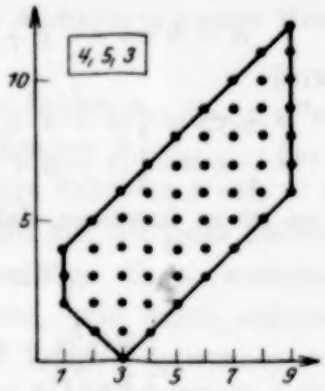


Fig. 3.

zugehörige Ordinate auf, so erfüllen die Gitterpunkte (x, y) ein gewisses Polygon, dessen Gestalt sich gleichzeitig mit der Reihenfolge der Zahlen a, b, c ändert. Die Fig. 1, 2, 3 zeigen die Polygone für die Zahlen 345, 354 und 453. Unsere Behauptung besagt dann, daß die Anzahl der Gitterpunkte mit demselben y in jedem der Polygone dieselbe ist.

Der Beweis ergibt sich sofort, wenn man nach dieser Anzahl fragt, mit der ein bestimmter Wert y etwa in M auftritt, oder also fragt, wie viele der x in (1), d. h. in

$$|a - b| \leqq x \leqq a + b, \tag{1'}$$

mit c kombiniert das bestimmte y ergeben. Lassen sich aber x und c zu y aufspannen, so lassen sich auch y und c zu x aufspannen. Es muß also zugleich

$$|c - y| \leqq x \leqq c + y \tag{2}$$

sein. Die linken Hälften der Ungleichungen (1') und (2) besagen, daß

$$x \geqq \operatorname{Max}(|a - b|, |c - y|),$$

und die rechten, daß

$$x \leqq \text{Min}\,(a+b,\ c+y)$$

sein muß. Die Anzahl, mit der ein bestimmtes y in M auftritt, ist also

$$= \text{Min}\,(a+b,\ c+y) - \text{Max}\,(|a-b|,\ |c-y|) + 1. \tag{3}$$

Analog ist die Anzahl, mit der dasselbe y in N auftritt,

$$= \text{Min}\,(a+c,\ b+y) - \text{Max}\,(|a-c|,\ |b-y|) + 1. \tag{4}$$

In beiden Fällen ist die Anzahl $= 0$ zu setzen, falls (3) bzw. (4) einen negativen Wert liefert.

Unsere Behauptung ist also gewiß bewiesen, wenn wir zeigen, daß die Ausdrücke (3) und (4) für beliebige a, b, c, y stets einander gleich sind. Setzt man aber

$$a+b = s, \quad c+y = \sigma, \quad a-b = d, \quad c-y = \delta,$$

so wird

$$a+c = \tfrac{1}{2}(s+\sigma+d+\delta), \quad b+y = \tfrac{1}{2}(s+\sigma-d-\delta),$$
$$a-c = \tfrac{1}{2}(s-\sigma+d-\delta), \quad b-y = \tfrac{1}{2}(s-\sigma-d+\delta),$$

und es ist zu beweisen, daß für beliebige s, σ, d, δ die Ausdrücke

$$\text{Min}\,(s,\ \sigma) - \text{Max}\,(|d|,\ |\delta|) \tag{3'}$$

und

$$\tfrac{1}{2}\,\text{Min}\,(s+\sigma+d+\delta,\ s+\sigma-d-\delta)$$
$$-\tfrac{1}{2}\,\text{Max}\,(|s-\sigma+d-\delta|,\ |s-\sigma-d+\delta|) \tag{4'}$$

stets einander gleich sind. Nun ist aber offenbar, daß beide Ausdrücke in s und σ symmetrisch sind, und ebenso, daß sie beide in d und δ symmetrisch sind. Man darf daher

$$s \leqq \sigma \tag{5}$$

und

$$|\delta| \leqq |d| \tag{6}$$

annehmen. Dann hat aber (3') den Wert $s - |d|$ und (4') den Wert

$$\tfrac{1}{2}\{(s+\sigma-|d+\delta|) - (\sigma-s+|d-\delta|)\}.$$
$$= s - \tfrac{1}{2}\{|d+\delta| + |d-\delta|\},$$

also wegen (6) ebenfalls den Wert $s - |d|$. Damit ist die Behauptung schon vollständig bewiesen.

Die folgende Verallgemeinerung ist nun evident: Es sei A eine Menge nicht-negativer ganzer Zahlen, eine jede in bestimmter Vielfachheit auftretend. Analog seien $B, C, \ldots, A_1, A_2, \ldots$ solche Mengen. Man verstehe dann unter der symbolischen Summe

$$A + B = S$$

diejenige Menge ganzer Zahlen x, die man erhält, wenn man jedes Element a aus A mit jedem Element b aus B gemäß (1) kombiniert — ein jedes x so oft zu S nehmend, wie es dabei erhalten wird. Diese symbolische Addition ist dann offenbar kommutativ:

$$A + B = B + A, \tag{7}$$

und der eben durchgeführte Beweis besagt nichts anderes, als daß sie auch assoziativ ist:

$$(A + B) + C = A + (B + C). \tag{8}$$

Demgemäß ist eine Summe von der Form

$$A_1 + A_2 + \cdots + A_p$$

unabhängig sowohl von der Reihenfolge der Summanden, wie auch von der Art, auf die diese Summe durch sukzessive Addition je zweier Mengen ausgewertet wird.

Sind also speziell p nicht-negative ganze Zahlen $a_1, a_2, \ldots, a_p$ gegeben, und baut man aus Vektoren mit den Längen $a_1, a_2, \ldots, a_p$, wie oben für $p = 3$ genauer ausgeführt, ganzzahlige Vektoren z auf, so sind die Werte z, die man erhält, und die Häufigkeit, mit der jedes einzelne z auftritt, unabhängig davon, in welcher Reihenfolge die a_ν aneinandergehängt werden, und auch unabhängig davon, wie durch sukzessive Resultantenbildung aus je zwei Vektoren die Länge z gewonnen wird. Damit ist die anfangs aufgeworfene Frage auch für den Fall beliebig vieler aneinandergehängter Vektoren beantwortet.

Tübingen, den 7. Dezember 1926.

Die wellenmechanische Interpretation der Boltzmannschen Statistik neben der der neueren Statistiken.

Von P. Ehrenfest und G. E. Uhlenbeck in Leiden, Holland.

(Eingegangen am 15. Dezember 1926.)

Die Wellenmechanik gestattet die Boltzmann-Plancksche Statistik genau ebensogut zu interpretieren, wie die Bose-Einsteinsche oder die Pauli-Fermi-Diracsche. Nur erst, wenn es feststünde, daß an die wellenmechanischen Lösungen in der Tat bestimmte Symmetrieforderungen zu stellen sind, käme die Boltzmannsche Zählweise in Gefahr.

Die Arbeiten von Schrödinger, Fermi, Heisenberg und Dirac[1]) haben gezeigt, wie sich vom Standpunkt der Wellenmechanik in der Molekülstatistik die Zählweise einerseits von Bose-Einstein[2]), andererseits von Pauli-Fermi-Dirac begründen läßt. Wir möchten kurz darauf hinweisen, wie die Wellenmechanik aber auch völlig ungezwungen die ältere Boltzmann-Plancksche Zählweise zu interpretieren erlaubt, weil man so deutlicher sieht, daß nicht etwa die Wellenmechanik an sich schon zu einer Verwerfung der Boltzmannschen Zählungsweise zwingt. Nur erst die Auswahl bestimmter Lösungen der Schrödingerschen Gleichungen und endgültige Verwerfung anderer würde uns zur Verwerfung der Boltzmannschen Zählweise zwingen.

Es genügt die Erläuterung an einem möglichst einfachen Beispiel, dem „eindimensionalen idealen Gas". Es laufen n identische Moleküle von der Masse m kräftefrei und auch ohne wechselseitige Stöße in der Röhre von der Länge $l = \pi$ hin und her; dann ist die Schrödingersche Gleichung dieses Systems:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \cdots + \frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\right]\psi = 0. \tag{1}$$

Wir betrachten eine Eigenlösung von der Form:

$$\psi = \sin k_1 x_1 \cdot \sin k_2 x_2 \ldots \sin k_N x_N, \tag{2}$$

[1]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926; E. Fermi, Nuovo Cim. **1**, 145, 1924; Atti Lincei (6) **3**, 145, 1926; ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; W. Heisenberg, ebenda **38**, 411, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

[2]) D. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924; A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3 und S. 18.

wo $k_1 \cdots k_N$ ganze Zahlen sind, die teilweise auch untereinander gleich sein mögen. Der zugehörige Eigenwert E ist gegeben durch:

$$E = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \cdots \varepsilon_{k_n} = \sum n_s \varepsilon_s, \tag{3}$$

wo n_s die Anzahl derjenigen k ist, die ein und denselben ganzzahligen Wert s haben. Jedes dieser k liefert zu obiger Summe den gleichen Beitrag:

$$\varepsilon_s = \frac{h^2}{8\pi^2 m} s^2. \tag{4}$$

Denselben Eigenwert E, und zwar mit denselben Zahlen $k_1 \ldots k_N$, haben aber auch alle die Lösungen ψ, die man aus der Lösung (2) erhält, wenn man darin, bei festgehaltenen $k_1 \ldots k_N$, alle x miteinander permutiert. Die Anzahl der voneinander verschiedenen[1]) Lösungen, die man so erhält, ist:

$$G = \frac{N!}{n_1! \, n_2! \ldots}. \tag{5}$$

Nach Heisenberg sollte allein die antisymmetrische Kombination zugelassen werden:

$$\psi^{\text{antisymm.}}(x_1 \ldots x_N) = \begin{vmatrix} \sin k_1 x_1 & \ldots & \sin k_1 x_N \\ \vdots & & \vdots \\ \sin k_N x_1 & \ldots & \sin k_N x_N \end{vmatrix}, \tag{6}$$

wodurch ein Zusammenfallen zweier k-Werte natürlich ausgeschlossen wird; die n_s können hier also nur die Werte 0 oder 1 haben.

Andererseits kann man auch, wie Dirac[2]) bemerkt, allein die symmetrische Kombination dieser ψ zulassen:

$$\psi^{\text{symm.}}(x_1 \ldots x_N) = \sum \sin k_1 x_{p_1} \cdot \sin k_2 x_{p_2} \ldots \sin k_N x_{p_N}, \tag{7}$$

wo $p_1 \ldots p_N$ eine Permutation der $k_1 \ldots k_N$ bezeichnen und die Summe über alle Permutationen zu nehmen ist. Hier können noch beliebig viele der k untereinander gleich sein, also die n_s beliebige Werte haben.

Angenommen nun, daß bei der Übersetzung von der Sprache der Wellenmechanik in die der Korpuskulartheorie n_s die Anzahl derjenigen

---

[1]) Man beachte nämlich, daß z. B. aus $\sin 3x \cdot \sin 5y \cdot \sin 5z$ die Vertauschung von y und z im Sinne der Wellenmechanik keine neue Lösung erzeugt, wohl aber die Vertauschungen x mit z und x mit y $\left(G = \frac{3!}{1!\,2!}\right)$.

[2]) Nach Dirac, l. c., soll man entweder (6) oder (7) zulassen; die Wahl dazwischen wird gewissermaßen aber noch offengelassen.

Moleküle angibt, die die Translationsenergie ε_s haben, so führt die alleinige Zulassung von $\psi^{\text{symm.}}$ zur Bose-Einsteinschen Zählweise (wobei viele Moleküle dieselbe Translationsenergie haben können), die alleinige Zulassung von $\psi^{\text{antisymm.}}$ zur Pauli-Fermi-Diracschen Zählweise (jede Translationsenergie kommt höchstens bei einem Molekül vor) und schließlich die Zulassung aller Produktlösungen (2) offenbar zur Boltzmannschen Zählung G, Gleichung (5)[1]).

Leiden, Institut voor theoretische Natuurkunde.

---

[1]) Für $N = 2$ oder 3 ist die geometrische Gegenüberstellung von ψ, $\psi^{\text{symm.}}$ und $\psi^{\text{antisymm.}}$ sehr anschaulich. Wie aber müssen nun diese N-dimensionalen Wellenbewegungen auf eindimensionale Wellenbewegungen abgebildet werden, oder vollends auf die Translationsbewegungen der Moleküle unseres eindimensionalen Gases? Besonders für das Verständnis des Paulischen Verbots scheint uns diese Abbildungsfrage wichtig. Während nämlich das Paulische Verbot in seiner ursprünglichen Form (Verbot identischer Quantenbewegungen der Elektronen im Atom) so anschaulich war, besteht, soweit uns bekannt ist, bis jetzt für das erweiterte Paulische Verbot (Alleinzulassung der $\psi^{\text{antisymm.}}$) keine korpuskulare Interpretation.

Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4.

Von J. H. de Boer und A. E. van Arkel.

(Eingegangen am 11. Dezember 1926.)

Wenn man annimmt, daß in Methan Wasserstoff als negatives Ion auftritt, läßt sich ein Molekülmodell berechnen, das mit experimentellen Daten im Einklang ist. Auch werden Modelle für die übrigen Kohlenstoff- und Siliziumhalogenide angegeben.

I.

Auf Grund chemischer Erfahrungen muß man annehmen, daß in HCl und dergleichen Verbindungen der Wasserstoff als positives Ion auftritt, während in LiH und anderen salzartigen Hydriden der Wasserstoff als halogenartiges negatives Ion vorhanden ist. Auch die physikalischen Eigenschaften, wie Kristallstruktur[1]) und Gitterenergie[2]) sind bei LiH vollkommen in Einklang mit dieser Auffassung. Andererseits hat Hund[3]) für die Verbindungen HF, HCl, H_2O, NH_3 usw. ausgehend von der Annahme eines positiven Wasserstoffions Modelle berechnet, welche die physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen sehr gut wiedergeben.

Nun haben wir früher[4]) einige Argumente zusammengestellt, um zu zeigen, daß man die Eigenschaften des CH_4 und aller organischen Kohlenwasserstoffverbindungen, weiter auch des SiH_4 und dergleichen Verbindungen, besser verstehen kann, wenn man hier den Wasserstoff noch als negatives Ion auffaßt.

In dieser Arbeit wollen wir nun einen Versuch machen, ausgehend von dieser Vorstellung, das Methanmodell energetisch quantitativ zu berechnen.

Da bekanntlich das gasförmige CH_4 kein nachweisbares Dipolmoment hat, dürfen wir annehmen, daß das Molekül hochsymmetrisch ist und können wir es als ein reguläres Tetraeder auffassen. Dies stimmt

---

[1]) J. M. Bijvoet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 859, 1923.
[2]) J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.
[3]) F. Hund, ebenda **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.
[4]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **44**, 675, 1925; ZS. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926.

auch mit den Erfahrungen über das Bandenspektrum, aus dem J. P. Cooley[1]) ein Trägheitsmoment von $5{,}66 \cdot 10^{-40}$ berechnet hat.

Die Wasserstoffionen werden in diesem Modell einseitig polarisiert; wir müssen also eine Polarisierbarkeit[2]) für das negative Wasserstoffion einführen. Bei den Rechnungen nehmen wir an, daß dieses α eine Konstante ist.

Da in diesem Modell Wasserstoff als Halogen auftritt, sind die Rechnungen auch für die übrigen Halogenide, also CF_4, CCl_4, CBr_4 und CJ_4 gültig. Die Formeln werden weiter auch gültig sein für andere Tetrahalogenide, z. B. des Siliziums, solange nur die Polarisierbarkeit des Zentralions zu vernachlässigen ist.

Nennen wir den Abstand zwischen Kohlenstoff- und Halogenion r, so wird der Abstand zwischen zwei Halogenionen $\frac{2}{3} r \sqrt{6}$.

In den Halogenionen wird ein Dipol induziert, dessen Moment wir p nennen; die Polarisierbarkeit nennen wir α. Die Richtungen der Dipole fallen zusammen mit den Verbindungslinien von den Halogenionen mit dem Zentralion und bilden mit den Verbindungslinien der Halogenionen untereinander einen Winkel γ, dessen Cosinus $= \frac{1}{3}\sqrt{6}$ ist.

Die Gesamtenergie der Molekel besteht aus den folgenden Gliedern:

1. Coulombsche Anziehung C-Hal. $-4 \cdot \dfrac{4e^2}{r}$.

2. Coulombsche Abstoßung Hal.-Hal. $+6 \dfrac{e^2}{\frac{2}{3} r \sqrt{6}} = + \dfrac{e^2}{r} \cdot \frac{3}{2}\sqrt{6}$.

3. Nicht Coulombsche Abstoßung zwischen allen Ionen untereinander: dies können wir zusammenfassen unter $+ \dfrac{B}{r^n}$.

4. Anziehung der Dipole durch das Zentralion $-4 \cdot \dfrac{4ep}{r^2}$.

5. Abstoßung der Dipole durch die Überschußladung der Halogenione $+12 \cdot \dfrac{ep\cos\gamma}{\left(\frac{2}{3} r\sqrt{6}\right)^2} = + \dfrac{ep}{r^2} \cdot \frac{3}{2}\sqrt{6}$.

6. Abstoßung der Dipole untereinander $+6 \cdot \dfrac{2p^2 \cos^2 \cdot \gamma}{\left(\frac{2}{3} r\sqrt{6}\right)^3} = + \dfrac{p^2}{r^3} \cdot \frac{3}{4}\sqrt{6}$.

7. Energie für die Erregung der Dipole $+4 \cdot \dfrac{p^2}{2\alpha} = + \dfrac{p^2}{r^3} \cdot \dfrac{2r^3}{\alpha}$

---

[1]) J. P. Cooley, Phys. Rev. **21**, 376, 1921; Astrophys. Journ. **62**, 13, 1925. Vgl. auch D. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

[2]) Für die Begriffsbestimmung siehe: M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

Also zusammen

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}\left(16 - \tfrac{3}{2}\sqrt{6}\right) - \frac{ep}{r^2}\left(16 - \tfrac{3}{2}\sqrt{6}\right) + \frac{p^2}{r^3}\left(\tfrac{3}{4}\sqrt{6} + \frac{2r^3}{\alpha}\right) + \frac{B}{r^n},$$

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}b - \frac{ep}{r^2}b + \frac{p^2}{r^3}c + \frac{B}{r^n},$$

$$\text{wo } b = 16 - \tfrac{3}{2}\sqrt{6} \quad \text{und} \quad c = \tfrac{3}{4}\sqrt{6} + \frac{2r^3}{\alpha}.$$

Wir haben zwei Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{d\varphi}{dp} = 0, \qquad \frac{d\varphi}{dr} = 0.$$

Die erste liefert

$$\frac{d\varphi}{dp} = -\frac{be}{r^2} + \frac{2pc}{r^3} = 0, \qquad p = \frac{ber}{2c}.$$

Also

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}b - \frac{e^2}{r}\cdot\frac{b^2}{2c} + \frac{e^2}{r}\cdot\frac{b^2}{4c} + \frac{B}{r^n},$$

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}b - \frac{e^2}{r}\cdot\frac{b^2}{4c} + \frac{B}{r^n}.$$

Die zweite Gleichgewichtsbedingung ergibt dann weiter

$$\frac{d\varphi}{dr} = +\frac{e^2}{r^2}b + \frac{e^2}{r^2}\cdot\frac{b^2}{4c^2}\cdot\frac{d(cr)}{dr} + \frac{nB}{r^{n+1}} = 0,$$

$$\frac{e^2}{r^2}b + \frac{e^2}{r^2}\cdot\frac{b^2}{4c^2}\left(c + \frac{6r^3}{\alpha}\right) + \frac{nB}{r^{n+1}} = 0,$$

also

$$\frac{B}{r^n} = \frac{1}{n}\left\{\frac{e^2b}{r} + \frac{e^2b^2}{4cr} + \frac{e^2}{r}\left(\frac{3b^2r^3}{2\alpha c^2}\right)\right\}.$$

Dies können wir wieder einsetzen in die Gleichung für φ

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}\left\{\frac{n-1}{n}\left(b + \frac{b^2}{4c}\right) - \frac{3b^2r^3}{2nc^2\alpha}\right\}.$$

Für die numerische Berechnung müssen wir also kennen die Größen r, α und n.

r. Aus dem Trägheitsmoment des Methans[1]) folgt für den Abstand C—H: $r = 1{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm.

Wir wollen jetzt versuchen, die Abstände in den anderen Kohlenstofftetrahalogeniden zu berechnen.

Von K. Fajans, H. G. Grimm und K. F. Herzfeld[2]) sind die Ionenradien verschiedener Ionen berechnet worden. Man findet sie in

---

[1]) J. P. Cooley, l. c.

[2]) ZS. f. Phys. 2, 299, 309, 1920.

Tabelle 1.

Halogen	$r_i \cdot 10^8$	Δ	Atomabstände in den Li-Salzen $\cdot 10^8$	Δ'	Δ' / Δ	$R_i \cdot 10^8$	Radius der Wirkungssphäre des Li $\cdot 10^8$
F . . .	0,75	0,203	2,01	0,56	2,75	1,87	0,14
Cl . . .	0,953	0,068	2,57	0,17	2,50	2,38	0,19
Br . . .	1,021	0,101	2,74	0,26	2,56	2,55	0,22
J . . .	1,122		3,00			2,80	0,20

Tabelle 1 unter r_i. In den verschiedenen Verbindungen werden die Radien der sogenannten Wirkungssphären mit diesen Zahlen proportional sein. Das positive Kohlenstoffion hat denselben Bau wie das Lithiumion, dessen Wirkungssphärenradius wir aus den bekannten Atomabständen in den Lithiumsalzen berechnen können. Das Verhältnis zwischen den Radien der Wirkungssphären der Halogenionen in den Lithiumsalzen und den wirklichen Radien dieser Ionen findet man einfach als das Verhältnis der Differenzen (siehe Tabelle 1). Man sieht, daß dieses Verhältnis einigermaßen konstant ist; da nun der Wert aus

$$\frac{\mathrm{LiBr} - \mathrm{LiCl}}{\mathrm{Br'} - \mathrm{Cl'}}$$

wohl der genaueste sein wird, können wir dann die Radien der Wirkungssphären der Halogenionen in den Lithiumsalzen berechnen als 2,5 r_i; man findet diese Zahlen in Tabelle 1 unter R_i.

Den Radius der Wirkungssphäre des Lithiumions findet man dann einfach durch Subtraktion der Zahlen R_i von den Atomabständen. Im Mittel kann man annehmen für $R_{Li^+} = 0{,}20 \cdot 10^{-8}$ cm.

Nun weiß man weiter $R_{C^{++++}} < R_{Li^+}$.

Aus Spektraldaten hat Turner[1]) unter anderem berechnet das Verhältnis $\frac{R_{Si^{+++}}}{R_{Na}} = 0{,}472$. Daraus weiß man sicher $\frac{R_{Si^{++++}}}{R_{Na^+}} > 0{,}472$.

Da auch $R_{Si^{++++}} < R_{Na^+}$, wissen wir jetzt $1 > \frac{R_{Si^{++++}}}{R_{Na^+}} > 0{,}5$.

Weiter haben Lennard-Jones und Taylor[2]) aus Refraktionsdaten von Wasastjerna Verhältnisse abgeleitet von Radien der Ionen zum Radius des Edelgases vom gleichen Bau; so geben sie

$$\frac{R_{O''}}{R_{Ne}} = 1{,}445, \qquad \frac{R_{F'}}{R_{Ne}} = 1{,}240, \qquad \frac{R_{Ne}}{R_{Ne}} = 1{,}00,$$

$$\frac{R_{Na^+}}{R_{Ne}} = 0{,}938, \qquad \frac{R_{Mg^{++}}}{R_{Ne}} = 0{,}817.$$

[1]) L. A. Turner, Astrophys. Journ. **60**, 81, 1924.
[2]) Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 476, 1925.

Es scheint uns ziemlich berechtigt, diese Reihe bis $\frac{R_{Si^{++++}}}{R_{Ne}} = \backsim 0{,}7$ zu extrapolieren, so daß wir auf Grund beider Betrachtungen schreiben können

$$\frac{R_{Si^{++++}}}{R_{Na^{+}}} \sim 0{,}75.$$

Dann wird $\frac{R_{C^{++++}}}{R_{Li^{+}}}$ erheblich kleiner, also $\backsim 0{,}5$. Wir erhalten somit für den Radius der Wirkungssphäre des Kohlenstoffs $R_{C^{++++}} = 0{,}1 \cdot 10^{-8}$.

Auch in den Kohlenstofftetrahalogeniden werden die Strahlen der Wirkungssphären der Halogenionen den wirklichen Radien der Ionen nach Fajans, Grimm und Herzfeld (r_i) proportional sein.

Da wir oben gezeigt haben, daß das Kohlenstoffion sehr klein ist, können wir hier noch annehmen, daß die Volumina der Kohlenstofftetrahalogenide bestimmt sind durch die Volumina der Halogenionen und daß also diese Volumina proportional sind den dritten Potenzen der Abstände Kohlenstoff-Halogen. Ist dies richtig, dann müssen die Volumina der Kohlenstoffhalogenide (V_S) auch in erster Näherung den Radien von Fajans, Grimm und Herzfeld proportional sein; man sieht in Tabelle 2, daß dies der Fall ist.

Tabelle 2.

Verbindung	V_s	$r_i \cdot 10^8$	r_i^3	$\frac{V_s}{r_i^3}$
CH_4	39			
CF_4	(55)	0,75	0,421	(1,31)
CCl_4 . . .	102,2	0,953	0,866	1,18
CBr_4	127,4	1,021	1,063	1,20
CJ_4	167	1,122	1,412	1,18

Die Volumina für CH_4 und CCl_4 beim Siedepunkt (übereinstimmende Temperaturen) sind bekannt; die anderen können nach empirischen Regeln ermittelt werden [1]).

Die Abstände Kohlenstoff-Halogen können also einfach aus dem bekannten Abstand Kohlenstoff-Wasserstoff in Methan ermittelt werden durch die Beziehung

$$R_{C-X} = \frac{\sqrt[3]{V_{CX_4}}}{\sqrt[3]{V_{CH_4}}} \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

[1]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, l. c.

Wir finden daraus die folgenden Abstände

CH_4	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm,
CF_4	$1{,}28 \cdot 10^{-8}$ „
CCl_4	$1{,}57 \cdot 10^{-8}$ „
CBr_4	$1{,}69 \cdot 10^{-8}$ „
CJ_4	$1{,}85 \cdot 10^{-8}$ „

Diese einfache Beziehung ist bei den Siliziumtetrahalogeniden nicht mehr gültig, da das Silizium schon ein nicht zu vernachlässigendes Volum hat. Die Abstände Silizium-Halogen sind aber doch einfach abzuleiten.

Oben sahen wir, daß $\frac{R_{Si^{++++}}}{R_{Na^+}} \backsim 0{,}75$. Nun ist der Strahl der Wirkungssphäre des Natriumions $1{,}2124 \cdot 0{,}517 \cdot 10^{-8} = 0{,}625 \cdot 10^{-8}$ cm[1]). Damit wird $R_{Si^{++++}} = 0{,}47 \cdot 10^{-8}$ cm. $R_{Si^{++++}}$ ist also um $0{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm größer als $R_{C^{++++}}$.

Die Werte werden also

SiH_4	$1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm,
SiF_4	$1{,}68 \cdot 10^{-8}$ „
$SiCl_4$	$1{,}97 \cdot 10^{-8}$ „
$SiBr_4$	$2{,}09 \cdot 10^{-8}$ „
SiJ_4	$2{,}25 \cdot 10^{-8}$ „

Sie sind wahrscheinlich noch etwas zu niedrig, da durch die geringere Polarisation der Halogenionen in den Siliziumverbindungen (man kann dies aus Refraktionsdaten schließen[2]) das Volum der Halogenionen hier etwas größer ist.

α. In den Formeln haben wir mit einem konstanten α-Wert gerechnet. Hund[3]) hat gezeigt, daß man die Energiebeiträge der Dipolwirkungen noch sehr gut mit einem konstanten α-Wert beschreiben kann, solange nicht der Abstand zwischen den Ionen zu klein wird. Das Verfahren wird aber recht gefährlich bei Methan und wir werden sehen, daß hier dann auch wirklich der Fehler zu groß wird. Es ergibt sich aber, daß man bei den anderen Halogeniden, wo die Abstände größer sind, noch zu ausgezeichneten Resultaten kommt, wenn man einfach konstante α-Werte einsetzt, welche aus Refraktionsdaten berechnet worden sind.

Wir berechnen die α-Werte aus den Refraktionswerten der Halogenionen, so wie sie in den betreffenden Verbindungen sind. Die Werte der

[1]) Fajans, Grimm und Herzfeld, l. c.
[2]) Vgl. K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.
[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **32**, 1, 1925.

Refraktionen für Cl′ in CCl_4 und Cl′ in $SiCl_4$ und Br′ in $SiBr_4$ findet man bei Fajans und Joos[1]). Die Werte für H′, F′, Br′ und J′ in den Kohlenstoffhalogeniden haben wir früher abgeleitet[2]). Man sieht aus Tabelle 3, daß die Refraktionen (R) für Cl′ und Br in den Siliziumverbindungen durch die verringerte Polarisation größer sind als in den Kohlenstoffverbindungen. Da die prozentualen Abnahmen für Cl′ und Br′ gleich sind, können wir die Refraktionswerte für H′, F′ und J′ in den Siliziumverbindungen einfach aus denen der Kohlenstoffverbindungen ableiten. Die α-Werte erhält man durch Multiplikation mit $3/4\pi N$ ($N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$). Man findet die Werte in Tabelle 3 unter $\alpha \cdot 10^{24}$.

n. Die Wahl von n bei den Siliziumhalogeniden ist nicht schwierig; da alle Ionen hier acht Außenelektronen haben, wird man $n = 9$ setzen. In den Kohlenstoffhalogeniden hat das Zentralion die Heliumkonfiguration, während in Methan alle Ionen diese Konfiguration aufweisen. Vor einiger Zeit hat aber Kasarnowsky[3]) gezeigt, daß auch bei den Lithiumsalzen die berechneten und gemessenen (Kreisprozesse) Gitterenergieen am besten mit $n = 9$ stimmen. Deshalb nehmen wir an, daß in allen hier besprochenen Verbindungen $n = 9$ zu setzen ist.

Tabelle 3.

Verbindung	Atomabstand $r \cdot 10^8$ cm	R (Refraktion)	$\alpha \cdot 10^{24}$	φ in Volt
CH_4	1,14	1,6	0,63	181
CF_4	1,28	1,71	0,675	153
CCl_4	1,57	6,63	2,61	147
CBr_4	1,69	9,59	3,78	141
CJ_4	1,85	14,75	5,80	136
SiH_4	1,54	1,69	0,665	116
SiF_4	1,68	1,80	0,71	104
$SiCl_4$	1,97	7,01	2,76	101
$SiBr_4$	2,09	10,2	4,02	99,5
SiJ_4	2,25	15,55	6,13	97

In Tabelle 3 findet man nun neben den r-Werten und α-Werten die mit den oben abgeleiteten Formeln berechneten φ-Werte. Wir haben diese Energiewerte, welche also die Energie vorstellen, welche zur vollständigen Ionisation in gasförmigen Ionen notwendig ist, direkt in Volt ausgedrückt.

[1]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.
[2]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926.
[3]) J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.

Kreisprozesse für die Bestimmung der Ionisationsenergie.

Mittels Kreisprozessen kann man nun versuchen, diese Energiewerte durch experimentelle Daten zu kontrollieren.

Betrachten wir als Beispiel $SiCl_4$. In untenstehendem Schema bedeutet V die Bildungswärme aus festem Si und gasförmigem Cl_2;

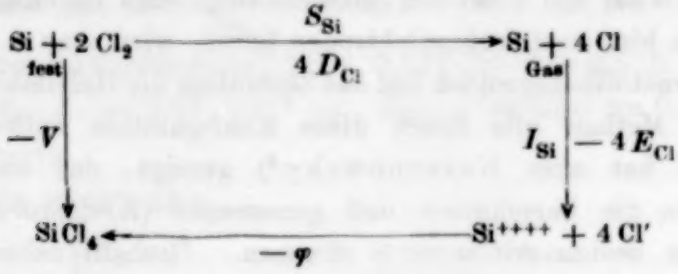
S_{Si} die Sublimationswärme des Siliziums;

D_{Cl} die Dissoziationsarbeit für Cl_2 pro Atom;

I_{Si} die totale Ionisierungsenergie für Si;

E_{Cl} die Elektronenaffinität des Chloratoms;

φ die Ionisationsenergie des $SiCl_4$.



Man sieht, daß $-V = S_{Si} + I_{Si} + 4(D_{Cl} - E_{Cl}) - \varphi$. $D_{Cl} - E_{Cl}$ werden zusammen genommen, da die Summen besser bekannt sind als die gesonderten Werte. In Tabelle 4 findet man alle Werte für die in Betracht kommenden Größen, soweit sie bekannt sind, auch direkt in Volt ausgedrückt. Die Werte $S_{Si} = 2$ Volt[1]) und $S_c = 7$ Volt[1]) sind noch sehr fraglich.

Tabelle 4.

Verbindung	V	I_{Si}	S_{Si}	$D_{Hal.} - E_{Hal.}$	$\varphi_{exp.}$	$\varphi_{ber.}$
SiH_4	− 0,3 [2])	100,8 [3])	2 [1])	+ 11 [4])	114	116
SiF_4	10,4 [2])	100,8	2	− 11 [4])	102	104
$SiCl_4$	5,3 [2])	100,8	2	− 11 [5])	97	101
$SiBr_4$	3 [2])	100,8	2	− 11 [5])	95	99,5
SiJ_4	0 [2])	100,8	2	− 11 [5])	92	97

[1]) International Critical Tables (National Research Council). New York 1926, Vol. I.

[2]) Werte zitiert nach Landolt-Börnstein; $SiBr_4$ hat $V = 71$ kcal in flüssigem Zustande; SiJ_4 6,7 kcal in festem Zustande.

[3]) Zitiert nach J. Franck und P. Jordan. Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, Julius Springer, 1926. $Si \rightarrow Si^+ = 7{,}9$ Volt (S. 150), $Si^+ \rightarrow Si^{++} = 16{,}3$ Volt (S. 147), $Si^{++} \rightarrow Si^{+++} = 31{,}6$ Volt (S. 147), $Si^{+++} \rightarrow S^{++++} = 45$ Volt (S. 146).

[4]) J. Kasarnowsky, l. c.

[5]) H. G. Grimm und K. Herzfeld, ZS. f. Phys. 19, 149, 1923.

Vergleicht man in Tabelle 4 die mittels Kreisprozessen gewonnenen $\varphi_{exp.}$ mit den oben berechneten Werten $\varphi_{ber.}$, so sieht man, daß innerhalb der Genauigkeit der Rechenmethode die Zahlen ganz gut übereinstimmen. Die berechneten Werte sind alle etwas zu hoch; dies hängt vielleicht damit zusammen, daß, wie auch schon oben gesagt wurde, die Abstände in den Siliziumhalogeniden etwas zu klein genommen sind. Indem man nämlich für $SiCl_4$ $2{,}05 \cdot 10^{-8}$ anstatt $2{,}00 \cdot 10^{-8}$ cm einsetzt, ist schon die Übereinstimmung vollkommen; diese Abweichung in den Radien ist natürlich sehr wohl möglich.

Sehr schön sieht man aber in Tabelle 4, wie SiH_4 sich ganz vorzüglich in die Reihe der Siliziumhalogenide einfügt. Die Auffassung des Wasserstoffs als negatives Ion führt hier also zu befriedigenden Resultaten.

Bei den Kohlenstoffverbindungen ist leider diese Kontrolle nicht möglich, da die Ionisationsspannung von Kohlenstoff (I_c) nicht bekannt ist, und weiter nur die Bildungswärmen von CH_4 und CCl_4 bekannt zu sein scheinen.

Aus dem von uns berechneten φ-Wert von CCl_4 können wir aber mittels eines ähnlichen Kreisprozesses I_c bestimmen:

$$-V = I_c + S_c + 4(D_{Cl} - E_{Cl}) - \varphi,$$
$$-1\,^{1}) = I_c + 7 - 11 - 147.$$

Somit finden wir für $I_c = 150$ Volt.

Dieser Wert scheint sehr plausibel zu sein: die Ionisationsspannungen der Stufen $C^+ \to C^{++}$ und $C^{++} \to C^{+++}$ sind nämlich bekannt und bzw. 24,3 und 46,3 Volt. Die Stufe $C \to C^+$ kann man rund gleich 12 Volt setzen, für die letzte Stufe $C^{+++} \to C^{++++}$ bleibt dann 67,4 Volt. In Tabelle 5 sind diese Werte mit den übereinstimmenden Werten bei Si verglichen; man sieht, daß das Verhältnis nahezu konstant ist

Tabelle 5.

C	Si	C/Si
12	7,9 [2])	1,52
24,3 [2])	26,3 [2])	1,49
46,3 [2])	31,6 [2])	1,47
67,4	46 [2])	1,50

[1]) Die Bildungswärme des CCl_4 ist 21 kcal, des CH_4 19 kcal (Landolt-Börnstein).

[2]) Zitiert nach J. Franck und P. Jordan, l. c.

Die Bildungswärmen von CF_4, CBr_4 und CJ_4 sind leider nicht bekannt, man kann aber für das instabile CJ_4 einen negativen Wert erwarten, für CBr_4 wird man einen Wert ungefähr $= 0$ setzen müssen, während CF_4 eine bedeutend höhere Bildungswärme haben wird. Dieser Gang wird auch von den von uns berechneten φ-Werten gefordert.

Mit $I_c = 150$ Volt berechnet man aus einem Kreisprozeß für den φ-Wert von Methan $= 169$ Volt, während die Rechnung 181 Volt liefert.

Man könnte denken, daß diese Abweichung dadurch verursacht wurde, daß wir nicht $n = 9$, sondern einen geringeren Wert für n hätten einsetzen müssen. Mit $n = 5$ wird $\varphi = 149$ Volt, also schon zu niedrig; $n = 7$ würde hier den richtigen Wert geben.

Nun können wir aber in dieser Hinsicht das Methan vergleichen mit LiH, wo man ebenfalls nur heliumartige Ionen hat. Bei LiH sind alle Daten[1]) bekannt, um aus einem Kreisprozeß die Gitterenergie zu berechnen, und man kann also hier bestimmen, mit welchem n-Wert die theoretisch berechnete Gitterenergie den richtigen Wert liefert. Nun wird n noch davon abhängen, welche Dichte man für LiH annimmt. K. Moers[2]) hat die Dichte experimentell bestimmt zu 0,816; mit diesem Werte findet man $n = 7$ bis 8. Aus dem Atomabstand, welcher von Bijvoet[3]) bestimmt worden ist, erhält man aber für die Dichte 0,765; mit diesem Werte findet man $n = 9$.

Es scheint nun sehr zweifelhaft, daß der Wert von Bijvoet einen Fehler von ungefähr 7 Proz. aufweisen sollte. Wir glauben denn auch nicht, daß man die Abweichung von Methan in dem n-Wert suchen muß.

Vielmehr werden wir es in der Berechnungsweise suchen müssen. Die Abstände zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff sind in Methan schon so klein geworden, daß eine besonders starke Deformation auftreten wird. In diesem Falle scheint es doch möglich zu sein, daß für die Polarisation ein anderer (kleinerer) α-Wert maßgebend wird als die aus der Refraktion berechneten Werte. Auch Hund[4]) findet beim Wassermodell $\alpha = 0{,}80 \cdot 10^{-24}$, während aus der Refraktion des Wassers $\alpha = 1{,}49 \cdot 10^{-24}$ folgen würde. Die Energie des Methans wird mit einem kleineren α-Werte, nämlich $\alpha = 0{,}27 \cdot 10^{-24}$ richtig beschrieben. Die letzte Größe hat aber keine physikalische Bedeutung, da die einfache Rechnung mit den Dipolen hier nicht mehr genau ist.

---

[1]) Vgl. J. Kasarnowski, l. c.
[2]) K. Moers, ZS. f. anorg. Chem. **113**, 179, 1920.
[3]) J. M. Bijvoet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 859, 1923.
[4]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925.

Während wir mit dieser Arbeit beschäftigt waren, erschien eine Abhandlung von V. Guillemin[1]), welche auch über das Methanmodell handelt. Dieses Modell ist aber von dem unserigen prinzipiell verschieden. Guillemin geht von negativem Kohlenstoff und positivem Wasserstoff aus. In diesem Falle würde das Methan eine total andere Konstitution haben wie z. B. das CCl_4; dies ist aus mehreren Gründen unwahrscheinlich, wie wir mehrmals hervorgehoben haben[2]). Besonders wird die Existenz von Verbindungen wie CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, welche wie wir wissen, gerade sehr stabil sind, ganz unbegreiflich. Auf das Modell dieser Verbindungen hoffen wir in der nachfolgenden Abhandlung zurückzukommen.

Was die Stabilität unseres Modells betrifft, so kann man leicht zeigen, daß das reguläre Tetraeder das stabilste ist. Bei der Berechnung ergibt sich für ein quadratisches Modell, bei dem also die vier Wasserstoffionen in einer Ebene liegen, ein um ungefähr 5 Volt niedrigerer Energiewert.

Weiter kann man wieder das Quadratmodell mit einer Pyramide vergleichen, wobei nur das Quadrat immer stabil ist. Daß bei Guillemin gerade eine Pyramide entsteht, liegt daran, daß dort das Zentralion und nicht die Wasserstoffionen polarisierbar sind. Genau denselben Gegensatz findet man bei den Modellen für Wasser (Dreieck) und Kohlendioxyd (gerades Modell), welche von Hund berechnet worden sind[3]).

Eindhoven (Holland),
Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.

[1]) Ann. d. Phys. (4) **81**, 173, 1926.
[2]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, l. c.
[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 847, 1925.

Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. II.

Von A. E. van Arkel und J. H. de Boer.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1926.)

Es werden für Chloroform und Methylchlorid Modelle berechnet, wobei der Wasserstoff wieder als negatives Ion angenommen wird. Es zeigt sich, daß das Tetraedermodell auch hier zu befriedigenden Resultaten führt.

Man kann sich für Methan zwei Molekülmodelle denken. Bei dem einen, das von Guillemin[1]) berechnet worden ist, ist der Wasserstoff positiv, der Kohlenstoff negativ geladen. In der vorangehenden Abhandlung[2]) haben wir dagegen ein anderes Modell berechnet, wobei der Kohlenstoff als positives, der Wasserstoff als negatives Ion auftritt.

Das Modell von Guillemin verlangt die Kenntnis der Elektronenaffinität des Kohlenstoffs, während in das von uns berechnete Modell die totale Ionisierungsarbeit des Kohlenstoffs eingeht. Für beide Größen findet man einen bestimmten Wert mit Hilfe von Kreisprozessen, und man kann die so gewonnenen Werte jetzt mit denselben Größen von Elementen vergleichen, die im periodischen System in der Nähe von Kohlenstoff stehen. Dieser Vergleich liegt auf der Hand, denn der Unterschied in der Auffassung der Konstitution des Methans liegt im Grunde darin, daß Guillemin das Methan auffaßt als das letzte Glied der Reihe: HF, H_2O, H_3N, H_4C, während wir im Gegensatz dazu das Methan als das letzte Glied der Reihe: LiH, BeH_2, BH_3, CH_4 betrachten. Einerseits führen wir also die aus dem Modell von Guillemin hervorgehende Elektronenaffinität des Kohlenstoffs in die Reihe der Elektronenaffinitäten der Elemente F, O, N, C ein und das von uns berechnete Ionisierungspotential des Kohlenstoffs in die Reihe: Li, Be, B, C.

Nun werden die Elektronenaffinitäten von F, O und N angegeben als

$$F = 94 \text{ kcal} = 4 \text{ Volt}^3),$$
$$O = -1{,}6 \text{ „}^4),$$
$$N = 0 \text{ „}^5).$$

[1]) Ann. d. Phys. (4) **81**, 173, 1926.

[2]) ZS. f. Phys. **41**, 27, 1927.

[3]) Bestimmt von E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925.

[4]) $D - E$ für O ist $5{,}1 \pm 1{,}4$ Volt (M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921), mit $2D = 7$ Volt (R. T. Birge, Phys. Rev. **27**, 641, 1925) wird $E = -1{,}6$ Volt.

[5]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925.

Man würde also, in dieser Reihe fortgehend, für Kohlenstoff eine Elektronenaffinität ungefähr = 0 erwarten. Nun gibt Guillemin an, daß nach seinen Rechnungen der Wert der Elektronenaffinitäten von 0 bis — 46 Volt variieren kann, aber dasjenige Modell, das mit anderen Erfahrungen am besten in Einklang ist, fördert eine Elektronenaffinität des Kohlenstoffs von — 42 Volt, welcher Wert doch auf Grund obenstehender Reihe sehr unwahrscheinlich ist. Allerdings muß man zugeben, daß dies Argument wahrscheinlich weniger stichhaltig ist, als es scheint, denn es ist sehr fraglich, ob die Elektronenaffinität des Stickstoffs tatsächlich ungefähr Null ist, d. h. daß es gar keine Arbeit kosten würde, dem Stickstoff drei Elektronen hinzuzufügen. In einer anderen Arbeit in der Zeitschrift Physica werden wir hierauf zurückkommen. Wir können jetzt schon mitteilen, daß die Reihe lauten muß: F = 4 Volt, O = ∼ — 6,5 Volt, N = ∼ — 29 Volt.

Andererseits haben wir, ausgehend von unserem Modell, für die totale Ionisierungsarbeit des Kohlenstoffs 150 Volt gefunden und schon gezeigt, daß dieser Wert durchaus plausibel ist, wenn man bedenkt, daß die Ionisierungsarbeiten des zweiten und dritten Elektrons bekannt sind, nämlich bzw. 23,3 Volt und 46,3 Volt, und daß im allgemeinen die Ionisierungsarbeit des ersten Elektrons ungefähr die Hälfte des zweiten, die vierte anderthalbmal die dritte ist [vgl. Silicium] [1]).

Auch in der Reihe:

I_{Li} =	5,4 Volt;	I_{Na} =	5,1 Volt,
I_{Be} =	— „ ;	I_{Mg} =	22,6 „
I_B = rund	70 „ ;	I_{Al} =	52,4 „
I_C =	150 „ ;	I_{Si} =	100,4 „

stimmt der Wert von Kohlenstoff vorzüglich.

Auch einige chemische Argumente sprechen dafür, daß Wasserstoff in Methan, wenn überhaupt geladen, als negatives Ion auftritt, d. h. daß es in seinen Eigenschaften mit den Halogenen mitgeht. Denn mit positivem Wasserstoff könnte man niemals verstehen, wie Verbindungen, wie CH_3F, $CHCl_3$ und dergleichen, stabile Gebilde sein können und überdies in allen Eigenschaften einen Übergang von Methan bis zum vollständig halogenierten Produkt bilden. So leicht es gelingt, Halogene in Methan einzuführen, so schwierig gelingt die Einführung von Metallen, wie Na und dergleichen.

[1]) J. H. de Boer und A. E. van Arkel, ZS. f. Phys. 41, 27, 1927.

Gerade umgekehrt liegt die Sache beim Ammoniak, hier kommt man leicht über teilweise substituierte Verbindungen, wie NH_2Na, zu Na_3N, während die Einführung von Chlor zum sehr unstabilen NCl_3 führt.

Wenn nun aber die Vorstellung des negativen Wasserstoffs in Methan richtig ist so muß dasselbe Modell, das wir für Methan und die Halogenide aufgestellt haben, mit kleinen Abweichungen wegen der verringerten Symmetrie für die zwischenliegenden Verbindungen auch gültig sein.

Chloroform und Methylchlorid. Für Chloroform nehmen wir an, daß die drei Chlorionen gleichartig gebunden sind; das Wasserstoffion steht dem Kohlenstoff etwas näher. Wir nehmen also an, daß das Molekül eine trigonale Symmetrieachse hat, welche durch die Schwerpunkte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs geht. Zur Beschreibung des Modelles ist dann nur noch die Kenntnis des Winkels ψ nötig, den diese Achse mit der Verbindungslinie Kohlenstoff–Chlor bildet. Das Modell ist in Fig. 1 wiedergegeben.

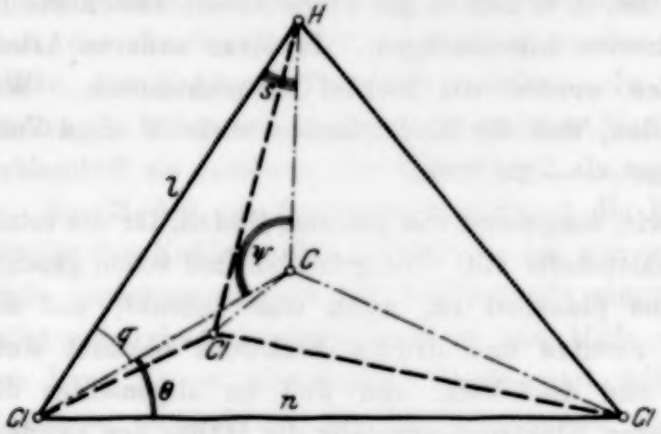


Fig. 1.

Nennen wir den Abstand $C - Cl = r_1$; $C - H = r_2$, die Winkel zwischen $C - Cl$ und $Cl - Cl = \Theta$, zwischen $C - Cl$ und $Cl - H = q$, zwischen $C - H$ und $H - Cl = s$, den Abstand $Cl - Cl = n$, den Abstand $Cl - H = l$, so ist die Gesamtenergie:

$$\varphi = -3\frac{4e^2}{r_1} - 4\frac{e^2}{r_2} + 3\frac{e^2}{n} + 3\frac{e^2}{l} - 3\frac{4ep_1}{r_1^3} - \frac{4ep_2}{r_2^3}$$
$$+ 6\frac{ep_1\cos\Theta}{n^2} + 3\frac{ep_1\cos q}{l^2} + 3\frac{ep_2\cos s}{l^2} + 3\frac{2p_1^2\cos^2\Theta}{n^3}$$
$$+ 3\frac{2p_1p_2\cos s\cos q}{l^3} + 3\frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2} + Bf(r_1, r_2). \qquad (1)$$

Wir haben hierbei noch angenommen, daß die Dipole nach dem Zentralion gerichtet sind, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Sie werden mit diesen Richtungen einen kleinen Winkel ϱ bilden. Auf die Energie hat dies nur einen sehr geringen Einfluß; später werden wir eine Korrektion hierfür anbringen, weil dieser kleine Winkel doch einen bedeutenden Einfluß auf das totale Dipolmoment der ganzen Molekel hat.

Für die gesamte Bornsche Abstoßung haben wir das Glied $Bf(r_1, r_2)$ eingeführt. Dies setzt sich aus den Abstoßungen zwischen allen Ionen untereinander zusammen. Da aber die Abstände zwischen den Halogenen größer sind als die Abstände der Halogene und das Zentralion und die Abstoßungsglieder der neunten Potenz dieser Abstände umgekehrt proportional sind, wird das Glied B ganz von den Abstoßungen von Kohlenstoff auf die Halogene beherrscht.

Statt $Bf(r_1, r_2)$ können wir also schreiben:

$$3\,\frac{B_1}{r_1^9} + \frac{B_2}{r_2^9},$$

wobei wir die Werte B_1 und B_2 aus den Modellen für CCl_4 bzw. CH_4 berechnen können.

Es bleiben dann zur Bestimmung von p_1, p_2 und ψ noch drei Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{d\varphi}{dp_1} = 0, \quad \frac{d\varphi}{dp_2} = 0, \quad \frac{d\varphi}{d\psi} = 0.$$

Die zwei ersten liefern bzw.:

$$\frac{d\varphi}{dp_1} = 0 = -\frac{12\,e}{r_1^2} + \frac{6\,e\cos\Theta}{n^2} + \frac{3\,e\cos q}{l^2} + \frac{6\,p_2\cos s\cos q}{l^3} + p_1\left(\frac{12\cos^2\Theta}{n^3} + \frac{3}{\alpha_1}\right), \quad (2)$$

$$\frac{d\varphi}{dp_2} = 0 = -\frac{4\,e}{r_2^2} + \frac{3\,e\cos s}{l^2} + \frac{6\,p_1\cos s\cos q}{l^3} + p_2\frac{1}{\alpha_2}. \quad (3)$$

Die dritte Gleichgewichtsbedingung liefert:

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi}{d\psi} = &-\frac{3\,e^2}{n^2}\frac{dn}{d\psi} - \frac{12\,e\,p_1\cos\Theta}{n^3}\frac{dn}{d\psi} - \frac{6\,e\,p_1\sin\Theta}{n^2}\frac{d\Theta}{d\psi}\\ &-\frac{18\,p_1^2\cos^2\Theta}{n^4}\frac{dn}{d\psi} - \frac{12\,p_1^2\sin\Theta\cos\Theta}{n^3}\frac{d\Theta}{d\psi} - \frac{3\,e^2}{l^2}\frac{dl}{d\psi}\\ &-\frac{6\,e\,p_1\cos q}{l^3}\frac{dl}{d\psi} - \frac{3\,e\,p_1\sin q}{l^2}\frac{dq}{d\psi} - \frac{6\,e\,p_2\cos s}{l^3}\frac{dl}{d\psi}\\ &-\frac{3\,e\,p_2\sin s}{l^2}\frac{ds}{d\psi} - \frac{18\,p_1p_2\cos s\cos q}{l^4}\frac{dl}{d\psi}\\ &-\frac{6\,p_1p_2}{l^3}\left(\cos s\sin q\,\frac{dq}{d\psi} + \sin s\cos q\,\frac{ds}{d\psi}\right) = 0.\end{aligned}$$

Die letzte Gleichung läßt sich etwas vereinfachen, sie lautet dann:

$$\frac{d\varphi}{d\psi} = -\frac{\sqrt{3}}{r_1^2}\frac{\cos\psi}{\sin^2\psi}\left(e^2 r_1 + e p_1 + \frac{p_1^2}{2 r_1}\right)$$
$$+\frac{3\sin\psi}{l^3}\Big\{-e^2 r_1 r_2 + e r_1 p_2 + \frac{2 p_1 p_2 r_1 \cos q}{l}$$
$$-\frac{e r_1 \cos\psi}{l\cos q}(p_1 r_2 - p_2 r_1) - \frac{2 e r_1 r_2}{l}(p_1\cos q + p_2\cos s)$$
$$-\frac{2 p_1 p_2 r_2 \cos\psi}{l^2\cos q}(r_2\cos s - r_1\cos q) - \frac{6 p_1 p_2 r_1 r_2 \cos s\cos q}{l^2}\Big\} = 0. \quad (4)$$

Diese Gleichung gibt für $r_1 = r_2$ und $p_1 = p_2$ Null, dies bedeutet also, daß das früher abgeleitete Methanmodell für kleine Änderungen der Winkel ψ eine Gleichgewichtslage vorstellt; da die zweite Ableitung nach ψ, also $\frac{\partial^2\varphi}{\partial\psi^2}$, in diesem Falle positiv ist, ist diese Gleichgewichtslage für die Winkeländerung auch eine stabile.

Die drei gegebenen Gleichungen bestimmen p_1, p_2 und ψ, wenn r_1, r_2, α_1 und α_2 bekannt sind.

r_1, den Abstand C — Cl, können wir einfach gleich dem Abstand C — Cl in CCl_4, also $= 1{,}57 \cdot 10^{-8}$ nehmen[1]), während wir auch für α_1, die Polarisierbarkeit des Chlorions, denselben Wert wie dort, nämlich $2{,}61 \cdot 10^{-24}$ einsetzen können.

Das Volumen des Wasserstoffs in Chloroform ist aber etwas niedriger als in Methan, durch die größere Polarisation, welche das Wasserstoffion erleidet[2]). Das Eigenvolumen des Wasserstoffs in Methan kann man, wenn man Kohlenstoff $= 0$ setzt[1]), gleich $\frac{39}{4} = 9{,}7_5$ annehmen. In Verbindungen wie Chloroform u. dgl. ist indessen dies Volumen 8,4[3]).

Der Abstand C–H in Chloroform wird somit

$$\frac{\sqrt[3]{8{,}4}}{\sqrt[3]{9{,}7^5}} \times 1{,}14 \cdot 10^{-8} = 1{,}09 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Für denselben Abstand in den Verbindungen CH_3Cl und CH_2Cl_2 können wir dann bzw. 1,13 und $1{,}11 \cdot 10^{-8}$ cm annehmen.

---

[1]) J. H. de Boer und A. E. van Arkel, ZS. f. Phys. **41**, 27, 1927.

[2]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926.

[3]) Das Volumen beim Siedepunkt von CCl_4 ist 102,2, also mit Kohlenstoff $= 0$ wird Cl $= 25{,}6$, das Volumen des $CHCl_3$ beim Siedepunkt ist (auch aus der Dichte berechnet) 85,2, also Wasserstoff in Chloroform 8,4.

Zu gleicher Zeit wird auch der α-Wert des Wasserstoffs verringert, denn wir wissen z. B., daß auch die Refraktion niedriger ist[1]).

Die Refraktion des Wasserstoffions ist von 1,6 bei Methan auf 1,51 bei Chloroform erniedrigt, somit wird $\alpha = 0{,}59_6 . 10^{-24}$. Wie wir schon in der vorangehenden Abhandlung betont haben, ist es sehr fraglich, ob man bei negativen Wasserstoffionen noch mit diesem konstanten α-Werte rechnen kann; die Energie wird z. B. auch nicht gut stimmen, ebenso wie es bei Methan der Fall war; der Zweck dieser Berechnung ist aber vielmehr, zu zeigen, daß man auch für Methylchlorid und Chloroform, wenn man in diesen Verbindungen den Wasserstoff als Halogen auffaßt,

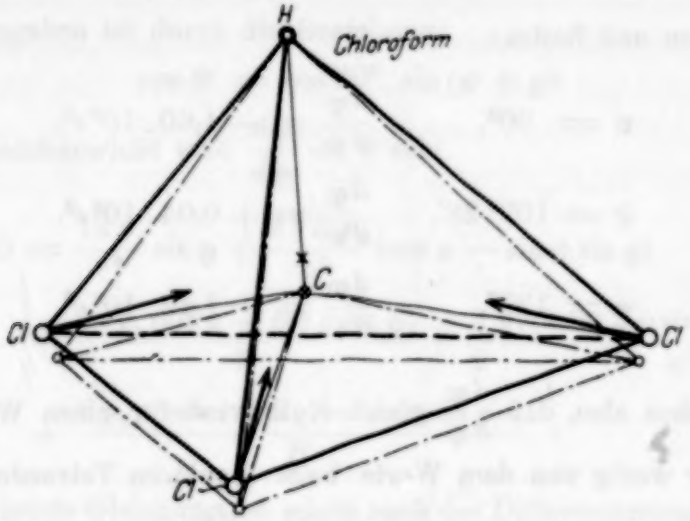


Fig. 2.

zu Molekülmodellen kommt, die von der regulären Tetraedergestalt nur sehr wenig abweichen und also mit den Erfahrungen der organischen Chemie in Einklang sind. Die Abweichung von der Gestalt der regulären Tetraeder hat zur Folge, daß das ganze Molekül ein Dipolmoment bekommt, wie es tatsächlich bei Chloroform nachgewiesen ist. Daß das von uns berechnete totale Dipolmoment bei Chloroform nicht ganz genau dem beobachteten Werte entspricht, ist nicht zu verwundern, wegen des nicht genau bekannten Wertes der wirklichen Polarisierbarkeit, wodurch eine quantitative Übereinstimmung nicht zu erwarten ist, um so mehr, als das totale Dipolmoment als kleine Differenz einiger Größen gefunden wird.

Numerische Berechnung von Chloroform. Zunächst nehmen wir an, daß die induzierten Dipole auch in den Chlorionen genau nach dem Kohlenstoff gerichtet sind. Die Unbekannten sind dann die zwei

[1]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926.

Dipolmomente p_1, p_2 und der Winkel ψ. Zur Bestimmung haben wir die Gleichungen (2), (3) und (4). In Gleichungen (2) und (3) setzen wir nacheinander für ψ die Werte 90°, 109° 28′ (reguläre Tetraeder) und 120° ein, wodurch in diesen Fällen die Werte von p_1 und p_2 zu berechnen sind. Wir finden dann:

$\psi = 90^0$	$p_2 = 1{,}28\,e \cdot 10^{-8}$	$p_1 = 1{,}88\,e \cdot 10^{-8}$
$\psi = 109^0\,28'$	$p_2 = 1{,}30\,e \cdot 10^{-8}$	$p_1 = 1{,}90\,e \cdot 10^{-8}$
$\psi = 120^0$	$p_2 = 1{,}33\,e \cdot 10^{-8}$	$p_1 = 1{,}87\,e \cdot 10^{-8}$

Für diese drei Fälle können wir dann auch mittels Gleichung (4) $\frac{d\varphi}{d\psi}$ berechnen und finden:

$$\psi = 90^0, \qquad \frac{d\varphi}{d\psi} = -1{,}60 \cdot 10^8\, e^2,$$

$$\psi = 109^0\,28', \qquad \frac{d\varphi}{d\psi} = +0{,}04 \cdot 10^8\, e^2,$$

$$\psi = 120^0, \qquad \frac{d\varphi}{d\psi} = +1{,}42 \cdot 10^8\, e^2.$$

Wir sehen also, daß $\frac{d\varphi}{d\psi}$ gleich Null wird für einen Wert von ψ, welcher nur wenig von dem Werte beim regulären Tetraeder abweicht. Zur genaueren Bestimmung haben wir noch $\frac{d\varphi}{d\psi}$ berechnet bei $\psi = 105^0$, wobei wir fanden:

$$\psi = 105^0, \qquad \frac{d\varphi}{d\psi} = -0{,}375 \cdot 10^8\, e^2.$$

Hieraus kann man schließen, daß der Winkel nur um 26′ von dem Werte beim regulären Tetraeder abweicht.

Wir können nun untersuchen, ob mit den so gefundenen Werten von $\psi = 109^0\,2'$, $p_1 = 1{,}90\,e \cdot 10^{-8}$ und $p_2 = 1{,}30\,e \cdot 10^{-8}$ die Stellung der Dipole, welche wir vorläufig nach dem Kohlenstoff gerichtet gedacht hatten, noch verträglich ist.

Aus Symmetriegründen ist nur eine Drehung von den Chlordipolen zu erwarten, und zwar in einer Ebene, die durch das betreffende Chlorion, das Zentralion und das Wasserstoffion geht. Nehmen wir an, daß die neue Richtung der Dipole mit den Verbindungslinien Chlor–Kohlenstoff einen Winkel ϱ einschließt, wobei wir ϱ positiv rechnen, wenn bei der

Drehung die Dipolachse sich der Verbindungslinie Chlor–Wasserstoff nähert, so wird die totale Energie:

$$\varphi = -3\frac{4e^2}{r_1} - \frac{4e^2}{r_2} + 3\frac{e^2}{l} + 3\frac{e^2}{n} - 3\frac{4ep_1}{r_1^2}\cos\varrho$$
$$- \frac{4ep_2}{r_2^2} + 6\frac{ep_1}{n^2}\cos\Theta' + 3\frac{ep_2}{l^2}\cos s + 3\frac{ep_1}{l^2}\cos(q-\varrho)$$
$$+ 3\frac{2p_1^2\cos^2\Theta'}{n^3} + 3\frac{2p_1p_2\cos s\cos(q-\varrho)}{l^3}$$
$$+ 3\frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2} + Bf(r_1r_2),$$

worin Θ' gegeben ist durch die Beziehung:

$$\cos\Theta' = \cos 30^0 . \sin(\psi + \varrho).$$

Im Gleichgewicht muß $\frac{d\varphi}{d\varrho} = 0$ sein,

$$\frac{d\varphi}{d\varrho} = 0 = \frac{12p_1}{r_1^2}\sin\varrho + \frac{3\sqrt{3}p_1}{n^2}(\cos\psi - \sin\psi\sin\varrho)$$
$$+ \frac{3ep_1(\sin q - \cos q\sin\varrho)}{l^3} + \frac{9p_1^2(2\cos 2\psi\sin\varrho + \sin 2\psi)}{2n^3}$$
$$+ \frac{6p_1p_2\cos s(\sin q - \cos q\sin\varrho)}{l^3}.$$

Diese letzte Gleichung ist schon nach der Differenzierung vereinfacht, wobei zur gleichen Zeit $\cos\varrho = 1$ gesetzt ist, was sicher zulässig ist, da wir finden:

$$\sin\varrho = +0{,}0097, \quad \text{also} \quad \varrho = 34'.$$

Auch hier sehen wir also wieder, daß die Abweichung von der regulären Tetraedergestalt nur eine sehr kleine ist.

Das totale Dipolmoment berechnet man nach folgender Gleichung:

$$P = 3er_1\cos(180^0 - \psi) - er_2 + p_2 - 3p_1\cos(180^0 - \psi - \varrho),$$

wo also $\psi = 109^0\,2'$ und $\varrho = 34'$,

$$P = -0{,}16e . 10^{-8} = 7{,}7 . 10^{-19}.$$

Im Dampfzustand ist das Dipolmoment von Chloroform nicht gemessen worden, für die Flüssigkeit findet man in der Literatur zwei Werte, nämlich: $12{,}6 . 10^{-19}$ [Isnardi][1]) und $13{,}6 . 10^{-19}$ [Lertes][2]).

[1]) ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922.
[2]) Ebenda **6**, 257, 1921.

Methylchlorid. Die numerische Berechnung von Methylchlorid ist genau dieselbe wie bei Chloroform, wobei p_1, r_1, α_1 sich jetzt auf Wasserstoff und p_2, r_2 und α_2 sich auf Chlor beziehen.

Die benutzten Werte sind:

$$r_1 = 1{,}13 \cdot 10^{-8}, \qquad \alpha_1 = 0{,}63 \cdot 10^{-24},$$
$$r_2 = 1{,}57 \cdot 10^{-8}, \qquad \alpha_2 = 2{,}61 \cdot 10^{-24}.$$

Daraus findet man dann in gleicher Weise wie bei Chloroform:

$$p_1 = 1{,}14\, e \cdot 10^{-8}, \qquad p_2 = 1{,}76\, e \cdot 10^{-8},$$
$$\psi = 108^0\, 33', \qquad \varrho = -\, 26'.$$

Auch hier sind die Abweichungen von der regulären Tetraedergestalt nur sehr gering; die Wasserstoffdipole weichen jetzt in der entgegen-

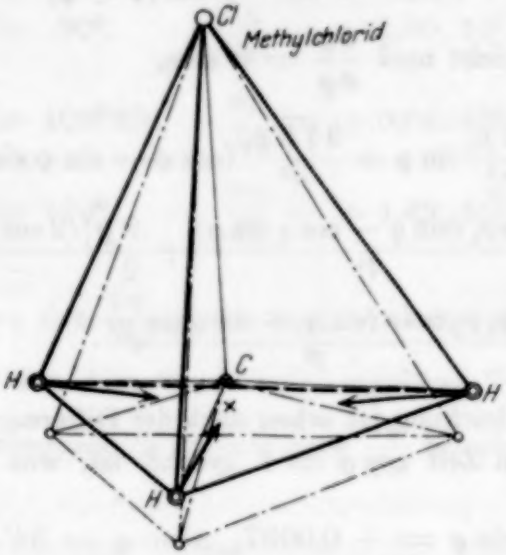


Fig. 3.

gesetzten Richtung ab. Zur Orientierung fügen wir zwei Zeichnungen der Modelle bei, wobei die Winkeldrehungen stark vergrößert sind.
Das totale Dipolmoment wird hier berechnet zu:

$$+\, 9{,}5 \cdot 10^{-19}.$$

Es kommt also etwas größer heraus als bei Chloroform, wie man es auf Grund der physikalisch-chemischen Eigenschaften auch erwarten soll. Es hat im Molekül die entgegengesetzte Richtung wie beim Chloroform, d. h. daß in beiden Fällen die positive Seite des Dipols an der Seite der Chlorionen liegt. Wenn also das Methylchlorid und das Chloroform mit Ionen in Reaktion tritt, z. B. mit OH', wird sich dieses Ion an der Chlorseite anlagern und das Molekül wird also in diesem Punkte angegriffen

werden, wie es mit den Erfahrungen der organischen Chemie in Übereinstimmung ist.

Schließlich wollen wir noch die Ionisationsenergien berechnen und diese mit den Werten vergleichen, welche man aus Kreisprozessen erhält.

Wir finden für $CHCl_3$:

$\varphi_{ber.} = 155$ Volt, aus dem Kreisprozeß $\varphi = 152$ Volt,

für CH_3Cl:

$\varphi_{ber.} = 185{,}5$ Volt, aus dem Kreisprozeß $\varphi = 163{,}5$ Volt.

Wie bei Methan ist auch für Methylchlorid die Abweichung schon groß (vgl. die vorangehende Abhandlung).

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen sind von R. Sänger (Phys. ZS. **27**, 556, 1926) die Dipolmomente von CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl und CH_4 im Dampfzustande gemessen worden. Die Werte sind:

$$CCl_4 : 0, \quad CHCl_3 : 0{,}95 \cdot 10^{-18}, \quad CH_2Cl_2 : 1{,}59 \cdot 10^{-18},$$
$$CH_3Cl : 1{,}97 \cdot 10^{-18}, \quad CH_4 : 0.$$

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 26. November 1926.

Darstellung ebener Spannungszustände mit Hilfe von winkeltreuen Abbildungen.

Von A. Nádai in Göttingen.

(Eingegangen am 25. August 1926.)

Zwei Fälle des ebenen Problems eines elastischen Körpers, in denen die Spannungsverteilung, aus einer Randwertaufgabe der Potentialtheorie sich herleiten läßt.

Es ist bekanntlich bisher mit Ausnahme vereinzelter Fälle[1]) nicht möglich gewesen für die beiden ebenen Probleme eines elastischen Körpers die Methoden der winkeltreuen Abbildungen, wie man sie z. B. bei den Aufgaben über ebene Potentialströmungen zu benutzen pflegt, anzuwenden. Für ein durch eine Ebene begrenztes Gebiet eines elastischen Körpers, in dem ein ebener Spannungszustand herrscht, habe ich vor mehreren Jahren eine Form der Lösung aufgestellt, die eine Anwendung der Verfahren der winkeltreuen Abbildungen zuläßt. Da mir inzwischen eine Arbeit von S. D. Carothers[2]) bekannt wurde, in der von ähnlichen Ansätzen Gebrauch gemacht wird, sollen die beiden Formen hier mitgeteilt werden, in denen man die allgemeine Lösung unter der eben erwähnten Einschränkung in anschaulicher Weise darstellen kann.

Um die drei Spannungskomponenten im ebenen Problem σ_x, σ_y, τ mittels einer Spannungsfunktion $F(x, y)$ darzustellen:

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, \quad \sigma_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad \tau = -\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y},$$

muß bekanntlich F der Differentialgleichung $\Delta\Delta F = 0$ genügen.

Dieser Gleichung genügen Funktionen, für die $\Delta F = 0$ ist, ferner $F = (x^2 + y^2)\varphi$, wo $\Delta\varphi = 0$. Eine weniger benutzte Form für Lösungen ist $x\varphi$ oder $y\varphi$ mit $\Delta\varphi = 0$.

1. Erste Lösung. Es werde $F = y\varphi + f$ angenommen, wo $\Delta\varphi = 0$, $\Delta f = 0$.

Dann ist

$$\begin{cases} \sigma_x = 2\dfrac{\partial\varphi}{\partial y} + \dfrac{\partial^2 f}{\partial y^2} + y\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}, \\ \sigma_y = -\dfrac{\partial^2 f}{\partial y^2} - y\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}, \\ \tau = -\dfrac{\partial\varphi}{\partial x} - \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - y\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial x \partial y}. \end{cases}$$

[1]) Einen solchen bildet der Spannungszustand in einem durch eine Einzelkraft belasteten Plattenstreifen. Vgl. „Die elastischen Platten", S. 89, Berlin 1925.

[2]) Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 110, 1920, 123.

Setzt man nun $v = -\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ und verlangt, daß

$$2\frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = v,$$

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 0$$

werden sollen, so folgt

$$v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{\partial^2 f}{\partial y^2},$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y},$$

also $\varphi = -\frac{\partial f}{\partial y}$ und

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x &= v + y\frac{\partial v}{\partial y}, \\ \sigma_y &= v - y\frac{\partial v}{\partial y}, \\ \tau &= -y\frac{\partial v}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

2. Zweite Lösung. In ähnlicher Weise leitet man, von der Form $F = y\varphi$ ausgehend, wo $\Delta\varphi = 0$ ist, mit

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

den Spannungszustand

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x &= 2v + y\frac{\partial u}{\partial x}, \\ \sigma_y &= -y\frac{\partial u}{\partial x}, \\ \tau &= -u + y\frac{\partial u}{\partial y} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

ab.

Die Gleichungen (1) stellen einen ebenen Spannungszustand in einem elastischen Körper dar, der durch die Ebene $y = 0$ begrenzt ist und auf dieser Ebene nur durch Normalspannungen $\sigma_y = v(x)$ belastet wird.

In analoger Weise stellen die Gleichungen (2) einen ebenen Spannungszustand dar, bei dem die Ebene $y = 0$ nur durch Schubspannungen $\tau = -u(x)$ belastet wird. Man erkennt ferner, daß der Spannungs-

zustand sich in beiden Fällen aus einer komplexen Funktion Z der Veränderlichen $z = x + iy$

$$Z(z) = \varphi + i\psi$$

berechnen läßt. Es ist $\frac{dZ}{dz} = u - iv$, ähnlich wie bei ebenen Potentialströmungen. Beide Spannungsprobleme sind auf die erste Randwertaufgabe der Potentialtheorie zurückgeführt, im ersten Falle [Gleichung (1)] ist auf dem Rande $y = 0$, $\sigma_y = v(x)$, im zweiten Falle [Gleichung (2)] $\tau = -u(x)$ und im Innern des Gebietes $y > 0$ ist $\Delta u = 0$ bzw. $\Delta v = 0$. Dazu kommt noch eine Bedingung für das Unendliche.

Sind z. B. die Normalspannungen σ_y auf $y = 0$ vorgeschrieben (die Druckverteilung über einem elastischen Grund) und im Unendlichen alle Spannungen gleich 0, so spanne man eine dünne Membran über der positiven Halbebene $y > 0$ so aus, daß sie für $y = \infty$ mit der xy-Ebene zusammenfällt und daß ihre Ordinaten auf $y = 0$ gleich den vorgeschriebenen Werten des Druckes $\sigma_y = f(x) = v$ werden. Durch die Gestalt dieser Membran wird die Funktion v erhalten, die Spannungen hängen von den Ordinaten von v und von den Ableitungen von v nach den Koordinaten x und y ab [Gleichung (1)].

Auch die Verschiebungen ξ, η lassen sich durch Z und $\frac{dZ}{dz}$ darstellen. Es ist z. B. im Falle 1 (G = Schubelastizitätsmodul)

$$\begin{cases} \xi = \frac{1}{2G}\left[-(1-2\nu)\psi - yu\right] + c_1 + c_3 y, \\ \eta = \frac{1}{2G}\left[2(1-\nu)\varphi - yv\right] + c_2 - c_3 x. \end{cases}$$

Göttingen, am 18. Juli 1926.

Die physikalische Natur der Sonnenkorona. VI [1]).

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 1. Dez. 1926.)

Der Verfasser hat seinerzeit die Hypothese aufgestellt, daß in der inneren Korona neben dem zerstreuten Photosphärenlicht auch noch die Temperaturstrahlung des Elektronengases eine bedeutende Rolle spielt. Gegen eine solche Annahme hat kürzlich J. Woltjer jun. den Einwand erhoben, daß selbst in der inneren Korona die Temperaturstrahlung des Elektronengases nur äußerst gering sein könne. Dieser Einwand wird in der vorliegenden Untersuchung einer ausführlichen Kritik unterzogen. — Wenn die Korona aus reinem Elektronengas besteht, so muß sie eine außerordentlich hohe negative Ladung haben, und der Sonnenkörper eine ebenso große positive. Das dadurch erzeugte ungeheure elektrostatische Feld müßte selbst die schnellsten Elektronen auf einer Strecke von weit weniger als 1 mm stoppen, so daß eine merkliche Ausdehnung der Korona scheinbar unmöglich wäre. Der Verfasser hat seinerzeit einige Hypothesen zur Umgehung dieser „elektrostatischen Schwierigkeit" vorgeschlagen. In der vorliegenden Untersuchung wird eine neue Hypothese aufgestellt, wonach die rätselhafte Wirkungslosigkeit des gewaltigen elektrostatischen Feldes der Korona als eine dem „Ramsauer-Effekt" analoge Erscheinung betrachtet wird. — Aus der Helligkeit der Korona läßt sich für verschiedene Entfernungen von der Photosphäre die „Elektronendichte" und also auch die negative Raumladung des entsprechenden Koronateils berechnen. Durch Extrapolation läßt sich auch die negative Raumladung der Photosphäre bestimmen. Die so gefundene negative Raumladung der Photosphäre erweist sich von ähnlicher Größenordnung, wie sie auch auf Grund des Zeemaneffekts in den Sonnenflecken schätzungsweise berechnet wird. — Bei der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922 hat J. H. Moore eine zentrifugale Bewegung der Koronamaterie konstatiert und gemessen. Aus Moores Messungen läßt sich berechnen (freilich nur in ziemlich roher Annäherung), daß die Sonne auf solche Weise etwa $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Elektronen in der Sekunde verliert (vorausgesetzt, daß die Korona aus reinem Elektronengas besteht, ohne merkliche Beimischung positiv geladener Atomreste). Dieser große und ständige Verlust an negativer Elektrizität müßte ein rasches Steigen der positiven Ladung der Sonne zur Folge haben. Da aber in Wirklichkeit ein solches Steigen natürlich nicht anzunehmen ist, so wird folgende Hypothese aufgestellt: die Sonnenwärme wird erzeugt durch Verwandlung von Materie in Energie; dieser Verwandlung unterliegen aber fast nur die Protonen (die Elektronen dagegen beinahe gar nicht), und zwar $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Protonen in der Sekunde. Dadurch würde die Sonne an positiver Elektrizität genau ebensoviel verlieren, wie sie durch die Zerstreuung der Koronamaterie an negativer verliert. Diese Hypothese kann aber nur dann als begründet erscheinen, wenn die durch die Vernichtung unserer Protonen erzeugte Energiemenge sich gleich derjenigen erweist, welche die Sonne durch Ausstrahlung verliert. Die Masse eines Protons kann gleich $1{,}661 \cdot 10^{-24}$ g angenommen werden, und die Vernichtung von $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Protonen in der Sekunde erzeugt $2{,}76 \cdot 10^{36} \cdot 1{,}661 \cdot 10^{-24} \cdot (3 \cdot 10^{10})^2$ = etwa $4{,}1 \cdot 10^{33}$ Erg $\cdot$ sec^{-1}. Dies stimmt in der Tat recht nahe mit der

[1]) Der I. Teil in der ZS. f. Phys. **33**, 273—301, 1925; der II. Teil ebenda **34**, 453—473, 1925; der III. Teil ebenda **35**, 757—775, 1926; der IV. Teil ebenda **37**, 342—366, 1926; der V. Teil ebenda **38**, 530—548, 1926.

von der Sonne ausgestrahlten Energiemenge überein, welche bekanntlich $3{,}8 \cdot 10^{33}$ Erg. sec^{-1} beträgt. Es wird auch die Frage erwogen, wie in einem solchen Falle die Ladung des Universums unverändert bleiben könnte. — Nach H. Ludendorff soll die Korona ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen sein. J. Woltjer nimmt statt eigentlicher Atomkerne positive Atomionen an, deren Eigenschwingungen weit im Ultraviolett liegen. In der vorliegenden Untersuchung wird die Unmöglichkeit der von H. Ludendorff und J. Woltjer gemachten Annahmen nachgewiesen. In einem Zusatz bei der Korrektur wird noch auf eine andere unüberwindliche Schwierigkeit hingewiesen, zu welcher die Annahmen von H. Ludendorff und J. Woltjer führen. Dieselbe unüberwindliche Schwierigkeit ergibt sich auch, wenn man das kontinuierliche Koronaspektrum durch Rayleighsche Lichtzerstreuung in gewöhnlichen Gasen erklären wollte.

§ 97. Wenn eine Elektronengaskorona nur dank dem diffus reflektierten Photosphärenlicht leuchten würde, so müßte ihr Helligkeitsabfall für kleinere Entfernungen vom Sonnenrand merklich geringer sein, als er tatsächlich beobachtet wird (IV. Teil, § 61). Darum nahm ich an, daß in den inneren Teilen der Korona neben dem zerstreuten Photosphärenlicht auch noch die Temperaturstrahlung des Elektronengases eine bedeutende Rolle spielt. Dadurch ließ sich eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Helligkeitsabfall erzielen (ebenda, § 76). Auch konnte dadurch eine neue Erklärung für das Verschwinden der dunklen Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona gegeben werden; es ließ sich sogar annähernd richtig berechnen, bis zu welcher Entfernung vom Sonnenrand diese dunklen Linien unsichtbar bleiben müssen (ebenda, § 78).

Nun hat ganz vor kurzem J. Woltjer jun. gegen meine Annahme den Einwand erhoben, daß in der Korona (auch in der inneren) die Temperaturstrahlung des Elektronengases unmöglich eine merkliche Rolle spielen könne[1]). Die von einem Kubikzentimeter Elektrongas in einer Sekunde emittierte Temperaturstrahlung betrage $2\pi N^2 e^4 kT/3m^2c^3$, wo N die Elektronenzahl pro Kubikzentimeter bedeutet, e die Ladung eines Elektrons, m seine Masse, T die absolute Temperatur, c die Lichtgeschwindigkeit und k die Boltzmannsche Konstante. Für die innere Korona nimmt Woltjer $N = 4{,}7 \cdot 10^7$ an, und dies ergibt eine so geringe Temperaturstrahlung, daß sie tatsächlich neben dem zerstreuten Lichte ignoriert werden müßte.

Wir wollen jetzt Woltjers Einwand einer eingehenden Prüfung unterziehen.

---

[1]) Bull. Astron. Instit. of the Netherlands **3**, 163 f., 1926.

§ 98. Der von Woltjer benutzte Ausdruck für die Temperaturstrahlung des Elektronengases wird abgeleitet unter den Voraussetzungen, daß die Elektronen bei ihren Geschwindigkeitsänderungen nach der klassischen Theorie (ohne „Quantensprünge") ausstrahlen, und daß ein Elektron nicht imstande ist, durch Absorption seine „innere Energie" zu erhöhen. Nun ist vor kurzem Gustav Mie zu dem Schlusse gekommen, daß die zweite dieser Voraussetzungen in bestimmten Fällen zu Schwierigkeiten führt. Darum meint er: „Aus dieser Schwierigkeit kommt man heraus, wenn man endgültig das Vorurteil fahren läßt, ein Elektron sei ein letztes unveränderliches Teilchen ... Das freie Elektron, fern vom Atom, kann in sich verschiedene Zustände annehmen, bei denen es einen verschiedenen Gehalt an innerer Energie hat. In den gewöhnlichen Elektronenstrahlen ist es im stabilsten Zustand, es strahlt nicht; in seinen höherwertigen Zuständen strahlt es nach dem Bohrschen $h\nu$-Gesetz ... Im Unterschied gegen die an Atome gebundenen Elektronen kann das freie Elektron eine kontinuierliche Folge von Zuständen annehmen, dementsprechend durchläuft seine Strahlung ein kontinuierliches Spektrum" [1]). Mit anderen Worten glaubt G. Mie, daß ein isoliertes Elektron, fern von jedem Atom, als „Oszillator" fungieren kann.

Die Comptonsche Streustrahlung betrachtet G. Mie als Fluoreszenzstrahlung freier Elektronen. Wenn letztere ungestört bis zu Ende strahlen können, so sind sie „Rückstoßelektronen"; wenn sie aber vorzeitig einen Stoß „zweiter Art" erhalten, so sind sie „Photoelektronen" [2]).

Anfangs hatte G. Mie angenommen, daß die eingestrahlte Energie vom Elektron zunächst immer als innere Anregungsenergie aufgenommen werden müsse. In einem späteren Artikel ist er zu der Überzeugung gekommen, daß dies nicht immer der Fall zu sein braucht. Aber an der Annahme der Existenz von wirksamen Elektronenstößen erster und zweiter Art hält G. Mie trotzdem fest. Er ist auch zu der Überzeugung gekommen, daß ein solcher wirksamer Zusammenstoß nicht nur zwischen einem Elektron und einem Atom zustande kommen könne, sondern auch zwischen zwei Elektronen [3]).

Gewöhnlich wird angenommen, daß ein Atom Energie ausstrahle während des Überganges eines seiner Elektronen von einer höheren Quantenbahn auf eine niedrigere. G. Mie dagegen meint, daß während

---

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 34, 1925.

[2]) Über den Begriff von Stößen „erster Art" und „zweiter Art" vgl. O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46—51, 1921.

[3]) Phys. ZS. **26**, 667, 1925.

des Überganges die Energie nicht ausgestrahlt, sondern zur Anregung des Elektrons verbraucht werde. Das so angeregte Elektron strahle erst dann aus, wenn es auf der niedrigeren Quantenbahn bereits rotiere.

Auch die Röntgenstrahlen sollen nach Mie nicht während der Bremsung emittiert werden, sondern erst nach der Bremsung. Während der Bremsung soll die kinetische Energie sich in innere Energie der Elektronen verwandeln; erst danach strahlen die so angeregten Elektronen aus.

Ich will hier noch bemerken, daß auch K. Försterling an eine Aufspeicherung von Energie im Innern der Elektronen glaubt, wie dies klar aus seinen Worten hervorgeht: „Den Vorgang denken wir uns so, daß das Elektron ein Energiequantum $h\nu_0$ der Welle entnimmt und in eine uns unbekannte Form der Energie überführt, und dann die Emission wieder eines Quantums erfolgt“ [1]).

§ 99. Vom Standpunkt der Quantentheorie ist die „wahre“ Lichtabsorption identisch mit der „photoelektrischen“ Absorption. Nun kommt G. E. M. Jauncey zu dem Schlusse, daß nur im Falle einer genügend festen Bindung zwischen Elektronen und positiven Atomkernen eine photoelektrische Absorption möglich sei: „As there is no energy of binding in a vapour of free electrons, there can be no photoelectric effect“ [2]).

Eine solche Annahme führt aber zu bedenklichen Konsequenzen. Wenn zu einer „wahren“ (oder „photoelektrischen“) Absorption eine genügend starke Bindung zwischen Elektronen und Atomkernen absolut notwendig wäre, so könnte in reinem Elektronengas nie eine „wahre“ Absorption zustande kommen. Dann müßte aber auch die Temperaturstrahlung des reinen Elektronengases selbst bei den höchsten Temperaturen und größten Dichten immer gleich Null sein [und nicht $2\pi N^2 e^4 kT/3m^2c^3$, wie es Woltjer (§ 97) annimmt].

Vom Standpunkt der Theorie von G. Mie kann beim isolierten Elektron ebenfalls keine photoelektrische Absorption stattfinden, wohl aber, wenn noch andere Elektronen in genügender Nähe vorhanden sind, wie wir es bald sehen werden.

Die von G. Mie entwickelten Ansichten sollen jetzt auf eine Elektronengaskorona angewandt werden.

Die Elektronen der Korona werden durch die Photosphärenstrahlung zunächst „angeregt“, d. h. die absorbierte Strahlung wird zur Hebung der

---

[1]) Phys. ZS. **25**, 316, 1924.
[2]) Nature **113**, 196, 1924.

inneren Energie der Elektronen verbraucht. Ein Teil der so angeregten Elektronen wird die absorbierte Energie ungestört wieder ausstrahlen und so die Comptonschen „Rückstoßelektronen" ergeben. Der andere Teil wird aber einen Stoß „zweiter Art" erhalten, wobei die aufgespeicherte innere Energie des Elektrons sich in kinetische Energie verwandelt: das ergibt die „Photoelektronen". In letzterem Falle hat sich die absorbierte Photosphärenstrahlung schließlich restlos in kinetische Energie der Elektronen verwandelt[1]). Hier haben wir es also mit einer „wahren" Absorption der Photosphärenstrahlung durch die Korona zu tun; im ersteren Falle mit einer Absorption durch Streuung.

Die Elektronen der Korona können nicht nur durch Photosphärenstrahlung angeregt werden, sondern auch durch „Stöße erster Art" untereinander (auf Kosten ihrer kinetischen Energie), und danach die aufgespeicherte innere Energie ausstrahlen. Hier haben wir es mit einer Verwandlung von kinetischer Energie in strahlende zu tun, also mit einer „Temperaturstrahlung" der Korona.

§ 100. Leider läßt sich nicht sagen, wie lange ein Elektron im angeregten Zustand verweilen kann ohne auszustrahlen. Es läßt sich wenigstens nicht beweisen, daß diese Verweilzeit immer gleich Null sein müsse.

Man könnte vielleicht meinen, daß diese Zeit etwa gleich der Verweilzeit eines Atoms im angeregten Zustand sei. Richard C. Tolman hat jedoch gezeigt, daß letztere sehr verschieden sein kann: „The mean life of molecules and atoms in upper quantum states may vary for different states at least over the range 1 to 10^{-8} seconds"[2]). So findet er für die Quecksilberlinie λ 2537 eine entsprechende „Lebensdauer" τ von $1{,}03 \cdot 10^{-7}$ Sekunden. Dagegen entspricht die Caesiumlinie λ 3617 einem τ von $6{,}33 \cdot 10^{-5}$ Sekunden und die Jodlinie λ 5461 einem τ von $2{,}94 \cdot 10^{-3}$ Sekunden[3]).

Ein „angeregtes" Elektron befindet sich offenbar in einem unstabilen Gleichgewicht. Unter einem unstabilen Gleichgewicht versteht man ein solches, welches durch die geringste Störung umgeworfen wird. Wenn man aber ein „angeregtes" Elektron vor jeder Störung absolut schützen könnte, so würde es sein unstabiles Gleichgewicht wahrscheinlich un-

---

[1]) Die Geschwindigkeiten der durch gewöhnliche Photosphärenstrahlung erzeugten Photoelektronen unterscheiden sich nicht besonders stark von den „Molekulargeschwindigkeiten" der Elektronen in der inneren Korona.

[2]) Phys. Rev. (2) **23**, 693, 1924.

[3]) Ebenda, S. 702.

begrenzte Zeit beibehalten. Darum könnte man meinen, daß in der Korona, wo die gegenseitigen Störungen der Elektronen relativ gering sind, der unstabile „angeregte" Zustand der letzteren eine längere (vielleicht sogar eine bedeutend längere) Lebensdauer haben muß als z. B. bei den Elektronen in einem festen Körper. Aber sonst läßt sich darüber nichts aussagen.

Auch können wir nicht sagen, bis auf welche Entfernung zwei Elektronen sich nähern müssen, damit ein wirksamer Stoß erster oder zweiter Art zustande kommen kann.

Wenn wir aber dies alles nicht wissen, so sind wir auch nicht imstande, die Temperaturstrahlung des Elektronengases direkt zu berechnen. Jedenfalls ist es gar nicht selbstverständlich, daß Mies Theorie für die Temperaturstrahlung denselben Wert ergibt wie die Theorie der starren Elektronen. Freilich kann Mies Theorie noch nicht als eine ganz sicher bewiesene angesehen werden; da sie aber auch nicht widerlegt ist, so darf man sie nicht ignorieren, sondern muß mit ihr rechnen.

G. Mie glaubt, daß sich Experimente ersinnen ließen, um über die Existenz von wirksamen Elektronenstößen und damit über die Richtigkeit seiner Theorie zu entscheiden. „Ehe man aber die Grundlagen für eine quantitative Rechnung hat, muß man mit dem Urteil über die Größenordnung des zu erwartenden Effekts vorsichtig zurückhalten" [1]).

Endlich bin ich auch mit der Berechnung der Temperaturstrahlung des Elektronengases nach der klassischen Theorie nicht einverstanden.

Wenn zwei Glocken oder zwei Stimmgabeln gegeneinander einen elastischen Stoß ausgeführt haben, so werden sie einige Zeit lang tönen, d. h. vibrieren. Auch nach einem elastischen Zusammenstoß zweier Metallkugeln werden letztere vibrieren, wenn dies auch nicht so leicht zu konstatieren ist wie bei Glocken und Stimmgabeln. Sollten sich die Kugeln im luftleeren Raume befinden und aus einem absolut elastischen Metall bestehen, so werden sie unendlich lange vibrieren. Gewöhnlich wird angenommen, daß nach einem zentralen Zusammenstoß zweier absolut elastischer Kugeln die Summe ihrer kinetischen Energien unverändert bleibt. Jetzt sehen wir, daß dies nicht ganz richtig ist, da ein Teil der kinetischen Energie verbraucht werden muß, um die Kugeln in vibrierende Bewegung zu versetzen.

Nach der Maxwellschen Theorie ist ein elektrisch geladener Körper von „Kraftröhren" umgeben, welche ihren Anfang (oder ihr Ende) auf

---

[1]) Phys. ZS. **26**, 667, 1925.

dem Körper haben. Wenn sich dem erwähnten Körper ein anderer elektrisch geladener Körper nähert, so werden die „Kraftröhren" mehr oder weniger deformiert werden; gleichzeitig werden sich auch die Ladungen verschieben. Auch ein einzelnes Elektron wird von „Kraftröhren" umgeben sein, welche sich beim Herannahen eines anderen Elektrons mehr oder weniger deformieren. Es ist nicht unmöglich, daß infolge der Deformation der „Kraftröhren" sich auch das Elektron selbst deformiert. [Daß die Elektronen deformierbar sein müssen, beweist z. B. der Heliumkern, wo nach F. W. Aston die Elektronen tatsächlich deformiert sind (IV. Teil, § 81).] Wenn sich unsere beiden Elektronen voneinander wieder entfernen, so wird die ursprüngliche Verteilung der „Kraftröhren" (und auch die ursprünglichen Formen der Elektronen, wenn letztere tatsächlich deformiert gewesen sein sollten) wiederhergestellt. Es ist aber durchaus denkbar, daß diese Wiederherstellung nicht etwa asymptotisch vor sich geht, sondern unter Schwingungen, wie bei zwei Stimmgabeln nach einem elastischen Zusammenstoß. Diese Schwingungen werden so lange andauern, bis die vorrätige Energie ausgestrahlt ist.

Gewöhnlich wird angenommen, daß bei der Begegnung zweier Elektronen die Ausstrahlung ausschließlich durch die Geschwindigkeitsänderungen der translatorischen Bewegung verursacht wird. Diese Ausstrahlung geschieht natürlich auf Kosten der ursprünglichen kinetischen Energie der Elektronen. Es ist aber durchaus möglich, daß noch ein anderer Teil dieser kinetischen Energie für das oben erwähnte „Vibrieren" der Elektronen verbraucht wird, das ebenfalls mit Ausstrahlung verbunden ist. Auf diese Weise wird beim Begegnen zweier Elektronen ein entsprechend größerer Teil ihrer ursprünglichen kinetischen Energie ausgestrahlt werden. Das bedeutet aber eine entsprechende Vergrößerung der Temperaturstrahlung des Elektronengases.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß die gewöhnliche Berechnung der Temperaturstrahlung des Elektronengases nach der klassischen Theorie durchaus nicht einwandfrei ist.

Freilich führt die gewöhnliche Theorie der starren Elektronen in manchen Fällen zu Resultaten, deren Richtigkeit durch Beobachtung bestätigt wird[1]). Aber gerade hinsichtlich der Temperaturstrahlung des reinen Elektronengases gibt es leider noch keine solchen direkten Beobachtungen.

[1]) Wodurch aber die Richtigkeit der Theorie selbst noch lange nicht bewiesen ist. Man denke nur an die frühere Theorie des elastischen Lichtäthers, welche in

Zusammenfassend kann man sagen, daß wir bis jetzt noch nichts Sicheres über die Temperaturstrahlung des reinen Elektronengases wissen. Ja, selbst die Größenordnung dieser Strahlung können wir nicht mit Bestimmtheit angeben.

Heutzutage können wir die Temperaturstrahlung des Elektronengases nur auf indirektem Wege ermitteln, wie ich dies auch getan habe, als ich aus dem Helligkeitsabfall in der inneren Korona die Quantität der dem Koronalicht beigemischten Temperaturstrahlung berechnete.

Das „elektrostatische Rätsel" einer reinen Elektronengaskorona und der „Ramsauer-Effekt".

§ 101. Bekanntlich sinkt mit der abnehmenden Geschwindigkeit der Elektronen ihr Vermögen, Gase zu durchdringen. Man kann dies so auffassen, daß bei abnehmender Elektronengeschwindigkeit der „Wirkungsquerschnitt" der Moleküle immer mehr wächst.

Nun hat C. Ramsauer die überraschende Beobachtung gemacht, daß der „Wirkungsquerschnitt" des Argonatoms bei sehr geringen Elektronengeschwindigkeiten wieder abnimmt. Ramsauer hält es für bewiesen, „daß die Verminderung des Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit eine Erhöhung der völlig freien Durchlässigkeit des Atoms bedeutet" [1]).

Nach H. F. Mayer erreicht der Wirkungsquerschnitt des Argonatoms sein Maximum etwa bei 12 Volt Elektronengeschwindigkeit [2]).

Weiter konnte Ramsauer auch bei Neon und Helium eine ähnliche Erscheinung beobachten [3]); desgleichen bei Krypton und Xenon [4]).

Die Verminderung des Wirkungsquerschnitts der Atome muß eine Vergrößerung der „freien Weglängen" der Elektronen im Gase zur Folge haben. Rabindra N. Chaudhuri findet die freien Weglängen der langsamen Elektronen in Argon etwa 10 mal größer, als dies nach der kinetischen Theorie sein müßte [5]). J. S. Townsend und V. A. Bailey wollen diese Erscheinung außer beim Argon auch noch bei Stickstoff,

---

vielen Fällen ebenfalls zu ganz richtigen Resultaten führt, in manchen aber nicht. Es ist also gar nicht unmöglich, daß die gewöhnliche Theorie der starren Elektronen z. B. für die Lichtzerstreuung ganz richtige Resultate ergibt, für die Temperaturstrahlung aber ganz falsche.

[1]) Ann. d. Phys. (4) **64**, 540, 1921.
[2]) Ebenda, S. 479.
[3]) Ebenda **66**, 546—558, 1921.
[4]) Ebenda **72**, 345—352, 1923.
[5]) Phil. Mag. (6) **44**, 472, 1922.

Sauerstoff und Wasserstoff beobachtet haben [wenn auch in geringerem Grade][1]). R. Minkowski und H. Sponer finden abnorm große Weglängen außer beim Argon auch bei anderen Edelgasen. In einem Korrekturzusatz weisen sie darauf hin, daß auch beim Quecksilberdampf eine ähnliche Anomalie entdeckt worden ist (die jedoch klein ist gegenüber der beim Argon), und vermuten daher, daß diese Anomalie eine allgemeine Eigenschaft der Gase sein müsse[2]). In einem mir unzugänglichen Artikel hat L. R. Maxwell die freien Weglängen der Elektronen im Quecksilberdampf untersucht. Im Referat von J. S. Carter heißt es unter anderem darüber: „The mean free path increases with the accelerating potential, there being, however, changes in the direction of the curve at 4,9 and 6,7 volts and a slight minimum value at about 40 volts“[3]).

§ 102. Es läßt sich nicht bezweifeln, daß wenigstens bei den Edelgasen der „Ramsauer-Effekt“ als eine bewiesene und feststehende Tatsache zu betrachten ist[4]).

In der Nähe des positiven Atomkerns muß ein starkes elektrostatisches Feld vorhanden sein; trotzdem scheint dies Feld nicht immer auf ein Elektron zu wirken: nach Ramsauer kann ja ein sehr langsames Elektron ohne merkliche Ablenkung durch ein Argonatom gehen.

Zur Erklärung dieser rätselhaften Erscheinung muß man in Betracht ziehen, daß die Ablenkung eines Elektrons mit einer entsprechenden Ausstrahlung verbunden sein muß. Da das neutrale Argonatom keine „Elektronenaffinität“ besitzt, so kann die erwähnte Ausstrahlung nur auf Kosten der kinetischen Energie des Elektrons erfolgen. Unter solchen Bedingungen kann aber die ausgestrahlte Energiemenge keinesfalls die ursprüngliche kinetische Energie des Elektrons übertreffen. F. Hund sagt: „Da bei kleinen Geschwindigkeiten der klassische Energieverlust größer wäre als die kinetische Energie des Elektrons, da es ferner ein Atom ohne Elektronenaffinität wieder verlassen muß, kann das von außen kommende Elektron sich nicht klassisch bewegen, sondern muß das Atom auf einer Bahn mit geringerer Strahlung oder ohne Strahlung durch-

---

[1]) Phil. Mag. (6) **43**, 598 f., 1922.

[2]) ZS. f. Phys. **15**, 408, 1923. Vgl. auch H. Sponer, ebenda **18**, 249—257, 1923, und R. Minkowski, ebenda, S. 258—262.

[3]) Brit. Chem. Abstr. (A) Oktober 1926, S. 989.

[4]) Vor kurzem hat noch Martin Rusch eine experimentelle Untersuchung über den Ramsauer-Effekt im Argon veröffentlicht [Ann. d. Phys. (4) **80**, 707—727, 1926].

setzen“ [1]). Wenn aber das Elektron nicht ausstrahlen kann, so kann es von seiner geraden Bahn auch nicht abgelenkt werden. Somit erweist sich das starke elektrostatische Feld im Innern des Argonatoms gegenüber langsamen Elektronen als wirkungslos (oder jedenfalls weniger wirksam, als es nach den gewöhnlichen elektrostatischen Gesetzen sein müßte).

Robert B. Brode sagt über eine solche Erklärung des Ramsauer-Effekts: „This explanation is suitable for the noble gases but will not explain the curves obtained for nitrogen and carbon monoxide“ [2]). Aber man braucht ja auch gar nicht anzunehmen, daß das innere Feld der Atome in allen Fällen die einzige Ursache sei, welche für die Bewegung der Elektronen in Gasen maßgebend ist! Vielleicht spielen hier auch noch andere Faktoren mit, durch die der Ramsauer-Effekt mehr oder weniger maskiert wird [3]). Jedenfalls ist die oben erwähnte Annahme, daß ein beschleunigtes Elektron nicht über seine kinetische Energie ausstrahlen kann, etwas so Selbstverständliches, daß sie wohl unter keinen Umständen bezweifelt werden darf. Wenn aber das in Betracht kommende Atom eine „Elektronenaffinität“ besitzt, so kann ein beschleunigtes Elektron offenbar nicht mehr ausstrahlen als die Summe seiner kinetischen Energie und der „Elektronenaffinitätsenergie“ des Atoms.

Das elektrostatische Feld in manchen Atomen ist also deshalb gegen langsame Elektronen wirkungslos, weil es zu stark ist. Wäre es schwach, so würde es den Elektronen nur geringe Beschleunigungen er-

---

[1]) ZS. f. Phys. **13**, 249, 1923. Vgl. auch M. Born und P. Jordan, ebenda **33**, 503 f., 1925; J. Franck und P. Jordan, Handbuch der Physik, Bd. XXIII (Quanten), herausgeg. von H. Geiger und Karl Scheel, Berlin 1926, S. 650; R. Minkowski und H. Sponer, Über den Durchgang von Elektronen durch Atome, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, Berlin 1924, S. 82 ff.

[2]) Phys. Rev. (2) **25**, 643, 1925. Neuerdings findet Ernst Brüche, daß sich Wasserstoff und Stickstoff gegenüber langsamen Elektronen ebenso verhalten wie Edelgase [Ann. d. Phys. (4) **81**, 571, 1926]. Brüche vermutet bei Brode einen systematischen Fehler und sagt unter anderem: „... Die Hauptfehlermöglichkeit bei Herrn Brode ... scheint in der zu großen Vereinfachung der Methode zu liegen ...“ (ebenda, Fußnote 1 zu S. 557).

[3]) Der Ramsauer-Effekt ist nicht nur bei Elektronen konstatiert worden, sondern auch bei Protonen, die sich in Edelgasen bewegen. A. J. Dempster hat nämlich bei Protonen einen „unexpected range in helium and other gases“ gefunden (Nature **116**, 900, 1925). Diese Beobachtungen werden auch von G. P. Thomson bestätigt. Letzterer findet aber auch, daß bei der Bewegung in Wasserstoff die Protonen keine solche Anomalie aufweisen: mit abnehmender Energie der Protonen wächst ihre Zerstreuung, aber dennoch nicht so rasch, wie man es eigentlich erwarten müßte (Nature **117**, 235, 1926). Sollte man darin nicht die Wirkung eines durch unbekannte Faktoren maskierten Ramsauer-Effekts sehen?

teilen, und die dabei ausgestrahlte Energiemenge würde keine unzulässigen Werte annehmen. Dann wäre aber auch kein Grund für das Aufhören der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Kern und langsamen Elektronen vorhanden.

Es läßt sich andererseits schwer vorstellen, wie es neutrale Atome ohne Elektronenaffinität überhaupt geben könnte, wenn die elektrostatischen Kräfte immer wirken sollten. Nehmen wir beispielsweise ein neutrales Argonatom, dessen 18 Elektronen den positiven Kern mehr oder weniger symmetrisch umgeben. Die elektrostatische Wirkung des neutralen Argonatoms nach außen kann gleich Null angenommen werden. Wenn nun ein gegen das Argonatom sich langsam bewegendes fremdes Elektron die äußerste „Elektronenschale" passiert, so kommt es in ein starkes elektrostatisches Feld und müßte daher unter bedeutender Energieausstrahlung in den Kern fallen; das neutrale Argonatom müßte also eine bedeutende „Elektronenaffinität" besitzen. In Wirklichkeit besitzt aber das neutrale Argonatom keine merkliche „Elektronenaffinität".

Ein Elektron, welches in einer stabilen Quantenbahn um den Kern rotiert, kann nicht über seine kinetische Energie ausstrahlen, weil es ja beim Rotieren überhaupt nicht ausstrahlt. Dann ist aber auch kein Grund für das Aufhören der elektrostatischen Anziehungskraft vorhanden.

§ 103. Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß ein langsames Elektron ein Atom durchsetzen kann, ohne dabei die geringste merkliche Beeinflussung zu erfahren: „das bedeutet aber, daß elektrische Ladungen einander ohne Kraftwirkung nahekommen können" [1]).

Wenn es sich nun als prinzipiell möglich erwiesen hat, daß ein langsames Elektron von einem starken elektrostatischen Felde unbeeinflußt bleibt, so taucht die Frage auf, ob nicht ähnliche Erscheinungen auch in der Sonnenkorona stattfinden können.

Wenn die Korona aus reinem Elektronengas bestehen soll, so müssen sich nach K. Schwarzschild über jedem Quadratzentimeter der Sonnenoberfläche 10^{18} Elektronen befinden (I. Teil, § 2). Die negative Ladung der ganzen Korona wäre dann gleich $4\pi r_0^2 . 10^{18} . 4{,}774 . 10^{-10}$ elst. Einh., wenn man durch r_0 den Photosphärenradius bezeichnet.

Man muß wohl annehmen, daß diese ungeheure negative Koronaladung durch eine gleich große positive Ladung des Sonnenkörpers kompensiert ist. Dann wird an der Sonnenoberfläche das elektrostatische Feld gleich

$$4\pi r_0^2 . 10^{18} . 4{,}774 . 10^{-10} / r_0^2 = \text{etwa } 6{,}0 . 10^9 \text{ elst. Einh.}$$

[1]) F. Hund, l. c.

sein, was einem Potentialgefäll von $1{,}8 \cdot 10^{12}$ Volt $\cdot$ cm^{-1} entspricht. Dies Feld ist so groß, daß selbst die schnellsten Elektronen auf einer Strecke von weit weniger als 1 mm gestoppt werden müßten (wenn dies Feld in normaler Weise wirken sollte); eine merkliche Ausdehnung der Korona wäre demnach unmöglich. Dies galt bis jetzt als der wichtigste Einwand gegen die Theorie einer reinen Elektronengaskorona.

Die Durchmesser der Atome sind von der Größenordnung 10^{-8} cm. Das elektrostatische Feld in der Entfernung 10^{-9} cm vom Kern des Argonatoms (also näher zum Kern als zur „Peripherie" des Atoms) beträgt

$$16 \cdot 4{,}774 \cdot 10^{-10}/(10^{-9})^2 = \text{etwa } 7{,}6 \cdot 10^9 \text{ elst. Einh.},$$

weil von den 18 Elektronen des Argonatoms 16 weiter als 10^{-9} cm vom Kern entfernt sind [1]). (Unsere Berechnung kann übrigens nicht als eine absolut genaue angesehen werden.) Dies Feld ist also annähernd ebenso groß wie dasjenige in der Sonnenkorona. Wenn sich nun ein Feld von solcher Größenordnung gegen langsame und freie Elektronen (die nicht in strahlungslosen Quantenbahnen rotieren) im Argonatom als wirkungslos erweist, so ist nicht gut einzusehen, warum eine derartige Wirkungslosigkeit nicht auch in der Sonnenkorona möglich sein sollte.

Die durchschnittliche „Molekulargeschwindigkeit" der Elektronen in der inneren Korona beträgt ungefähr 400 km $\cdot$ sec^{-1}, was etwa 0,45 Volt entspricht; das sind also sehr „langsame" Elektronen.

Die negativ geladene Elektronengaskorona umgibt den positiv geladenen Sonnenkörper, wenn auch nicht genau, so doch bis zu einem gewissen Grade symmetrisch. In dieser Hinsicht gleicht die Sonne einem Edelgasatom, bei dem der positive Kern symmetrisch von negativen Elektronen umgeben ist, und das keine „Elektronenaffinität" besitzt. Der Unterschied ist aber immerhin der, daß im Edelgasatom nur fremde und freie Elektronen dem Ramsauer-Effekt unterworfen sind, keinesfalls die eigenen Elektronen, die in strahlungslosen Quantenbahnen um den Kern rotieren. In der Korona dagegen gibt es keine solchen Elektronen, die in strahlungslosen Quantenbahnen um den Sonnenkörper rotierten, sondern dort sind alle Elektronen „frei", also alle müssen dem Ramsauer-Effekt unterworfen sein, d. h. sie werden von dem dort herrschenden elektrostatischen Felde gar nicht (oder beinahe gar nicht) beeinflußt werden.

Somit haben wir eine neue Hypothese zur Umgehung der bekannten „elektrostatischen Schwierigkeit" aufgestellt, wonach die rätselhafte

[1]) Vgl. die Abbildung des Argonatoms in der Tafel, welche dem Artikel von H. A. Kramers, „Das Korrespondenzprinzip und der Schalenbau der Atome" (Naturwiss. **11**, 550—559, 1923), beigelegt ist.

Wirkungslosigkeit des gewaltigen elektrostatischen Feldes der Sonnenkorona gegenüber langsamen Elektronen als eine dem Ramsauer-Effekt analoge Erscheinung betrachtet wird.

Die Raumladung der Korona und der Photosphäre.

§ 104. Bei der Sonnenfinsternis vom 24. Jan. 1925 haben E. Pettit und S. B. Nicholson gefunden, daß in 4,6′ Entfernung östlich und westlich vom Sonnenrande die Flächenhelligkeit der Korona durchschnittlich $5{,}40 \cdot 10^{-7}$ der Sonnenhelligkeit betrage[1]). Dadurch lassen sich die „Elektronendichte" und also auch die negative Raumladung für beliebige Entfernungen in einer reinen Elektronengaskorona berechnen.

Aus Tabelle 3 (Kolumne 6) des IV. Teils[2]) ersehen wir, daß, wenn die Flächenhelligkeit der Korona in 4′ 28,7″ Entfernung vom Sonnenrande gleich 100 gesetzt wird, dieselbe für 4′ 33,49″ gleich 96,515 und für 4′ 38,29″ gleich 93,184 ist. Die geradlinige Interpolation ergibt für 4,6′, d. h. für 4′ 36″, eine Flächenhelligkeit von 94,773. In der Entfernung eines Sonnenradius dagegen beträgt die Flächenhelligkeit 10,224; dabei bildet hier das reflektierte Photosphärenlicht 99,49 Proz., so daß man die Temperaturstrahlung ignorieren kann (was in 4,6′ Entfernung vom Sonnenrande nicht zulässig wäre).

Wenn nach Pettit und Nicholson in 4,6′ Entfernung die Flächenhelligkeit der Korona gleich $5{,}40 \cdot 10^{-7}$ ist, so muß sie in der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre

$$\frac{5{,}40 \cdot 10^{-7} \cdot 10{,}224}{94{,}773} = 5{,}8254568 \cdot 10^{-8} \qquad (1)$$

der durchschnittlichen Flächenhelligkeit der Sonnenscheibe betragen. (Auf eine Abrundung dieser Zahl wollen wir vorläufig verzichten.)

§ 105. Wenden wir uns der Fig. 2 des III. Teils[3]) zu, wobei wir, der Einfachheit wegen, den Kegelabschnitt BD als Zylinder betrachten wollen, dessen Querschnitt 1 qcm betragen mag. Bezeichnen wir durch ϱ_1 die Dichte an der Basis der Korona und durch ϱ_x diejenige in der Entfernung x vom Sonnenzentrum, dann haben wir nach Gleichung (10) des III. Teiles[4]):

$$\varrho_x = \varrho_1 \left[\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2} \right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \right]^{\frac{1}{k-1}}. \qquad (2)$$

---

[1]) Astrophys. Journ. **62**, 202, 1925.
[2]) ZS. f. Phys. **37**, 357, 1926.
[3]) Ebenda **35**, 761, 1926.
[4]) Ebenda, S. 760.

Mag 1 ccm an der Koronabasis n_1 Elektronen enthalten und n_x in der Entfernung x vom Sonnenzentrum. Es ist klar, daß $n_x/n_1 = \varrho_x/\varrho_1$ sein muß. Das Elektronengas ist natürlich „einatomig", darum muß $k = \frac{5}{3}$ sein. Statt (2) können wir also schreiben:

$$n_x = n_1\left[\left(\frac{r_0}{x} - \frac{r_0}{r_2}\right):\left(\frac{r_0}{r_1} - \frac{r_0}{r_2}\right)\right]^{3/2}. \tag{3}$$

Weiter kann $r_1 = 97\,143\ r_0/95\,963$ und $r_2 = 15{,}003\,372\ r_0$ gesetzt werden[1]). Außerdem ist $x = \sqrt{r^2 + y^2} = \sqrt{4\,r_0^2 + y^2}$, da wir die Flächenhelligkeit in der scheinbaren Entfernung r_0 vom Sonnenrande im Auge haben, also ist $r = 2\,r_0$ zu setzen. Statt (3) erhalten wir jetzt:

$$n_x = n_1\left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4\,r_0^2 + y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right):(0{,}921\,201\,28)\right]^{3/2}. \tag{4}$$

Wir haben seinerzeit die Solarkonstante $= 1{,}9395$ cal . min^{-1} . cm^{-2} angenommen und das Arbeitsäquivalent einer Grammkalorie gleich $4{,}1863 \cdot 10^7$ Erg[2]). Danach fällt auf ein zur Sonnenstrahlung senkrechtes Quadratzentimeter in der Sekunde

$$1{,}9395 \cdot 4{,}1863 \cdot 10^7/60 = 1{,}353\,221\,2 \cdot 10^6 \text{ Erg};$$

dies könnte man als „Strahlungsintensität" an der Erdoberfläche bezeichnen. In der Entfernung x vom Sonnenzentrum kann die Strahlungsintensität gleich

$$J_x = 1{,}353\,2212 \cdot 10^6 \cdot \frac{D^2}{x^2} \tag{5}$$

gesetzt werden, wenn man durch D die Entfernung der Erde vom Sonnenzentrum bezeichnet.

Nach der klassischen Theorie ist die von n_x Elektronen zerstreute Energiemenge gleich $n_x \cdot 8\,\pi\,e^4\,J_x/3\,m^2\,c^4$ Erg . sec^{-1}. Nimmt man an, daß diese Energie nach allen Richtungen gleichmäßig zerstreut wird (was freilich nicht ganz richtig ist), so erhält 1 qcm in der Entfernung D von den n_x Elektronen (diese Entfernung kann man deshalb gleich der Entfernung vom Sonnenzentrum annehmen und mit demselben Buchstaben D bezeichnen, weil x neben D als klein vorausgesetzt wird) von denselben in der Sekunde $n_x \cdot 8\,\pi\,e^4\,J_x/(3\,m^2\,c^4 \cdot 4\,\pi\,D^2)$ Erg, oder im Hinblick auf (5):

$$\frac{n_x \cdot 8\,\pi\,e^4}{3\,m^2\,c^4 \cdot 4\,\pi\,D^2} \cdot 1{,}353\,2212 \cdot 10^6 \cdot \frac{D^2}{x^2} = 7{,}142\,2836 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{n_x}{x^2}, \tag{6}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 759 f., 1926.
[2]) Ebenda **33**, 278, 1925.

wenn man die Ladung eines Elektrons gleich $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ setzt, seine Masse gleich $9 \cdot 10^{-28}$ g und die Lichtgeschwindigkeit

$$c = 3 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}.$$

Wir haben in Fig. 2 des III. Teiles den Kegelabschnitt BD annähernd als Zylinder betrachtet, dessen Querschnitt gleich 1 qcm ist. Außerdem kann man die Entfernung aller Raumelemente dieses Zylinders von der Erde als annähernd gleich betrachten, nämlich gleich D cm. Dann wird ein zur Koronastrahlung senkrechtes Quadratzentimeter Erdoberfläche vom Zylinder BD in der Sekunde

$$2\int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} 7{,}142\,283\,6 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{n_x}{x^3} \cdot dy \ \mathrm{Erg} \qquad (7)$$

erhalten.

§ 106. Der Ausdruck (7) wird sich natürlich nicht ändern, wenn man ihn mit r_0^3/r_0^3 multipliziert. Außerdem haben wir $r = 2\,r_0$ zu setzen und $x = \sqrt{r^2 + y^2} = \sqrt{4\,r_0^2 + y^2}$. Was die obere Integrationsgrenze anbetrifft, so ist es für unsere Genauigkeit ganz genügend, wenn man von 0 bis $14\,r_0$ integriert, statt bis $\sqrt{r_2^2 - 4\,r_0^2}$ (vgl. III. Teil, § 47). Wenn wir schließlich für n_x seinen Wert aus (4) einführen, so erhalten wir

$$\frac{2}{r_0^3}\int_0^{14\,r_0} 7{,}142\,283\,6 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{r_0^3}{4\,r_0^2 + y^2} \cdot n_1 \cdot \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4\,r_0^2 + y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right) : (0{,}921\,201\,28)\right]^{3/2} dy$$

oder

$$2{,}956\,637\,4 \cdot 10^{-41} \cdot n_1 \int_0^{14\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4\,r_0^2 + y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right) : (0{,}921\,201\,28)\right]^{3/2} \cdot \frac{r_0^2}{4\,r_0^2 + y^2}\, dy. \qquad (8)$$

Dieses Integral wollen wir in derselben Weise berechnen wie dasjenige im III. Teil (§ 48). Wir integrieren zuerst von $y = 0$ bis $y = 2\,r_0$, wobei wir nach der Simpsonschen Formel erhalten:

$$\frac{2\,r_0 - 0}{12} \cdot [0{,}080\,661\,556 + 0{,}021\,725\,905 + 4\,(0{,}072\,027\,328 + 0{,}034\,828\,576) + 2 \cdot 0{,}053\,105\,098] = 0{,}106\,003\,545\,r_0.$$

Ähnliches Integrieren von $y = 2r_0$ bis $y = 6r_0$ ergibt 0,023 201 827 r_0 und von $y = 6r_0$ bis $y = 14r_0$ endlich 0,001 208 719 r_0. Das ganze Integral von $y = 0$ bis $y = 14r_0$ ergibt sich somit gleich:

$$0{,}106\,003\,545\,r_0 + 0{,}023\,201\,827\,r_0 + 0{,}001\,208\,719\,r_0$$
$$= 0{,}130\,414\,091\,r_0 = 9{,}064\,816\,7 \cdot 10^9,$$

wenn wir $r_0 = 6{,}950\,795\,2 \cdot 10^{10}$ cm setzen (I. Teil, § 5). Diesen Wert für das Integral wollen wir in (8) einführen und erhalten dann

$$2{,}956\,637\,4 \cdot 10^{-41} \cdot n_1 \cdot 9{,}064\,816\,7 \cdot 10^9$$

oder

$$2{,}680\,137\,7 \cdot 10^{-31} \cdot n_1. \qquad (9)$$

Soviel Erg erhält in der Sekunde ein zur Koronastrahlung senkrechtes Quadratzentimeter der Erdoberfläche vom Zylinder (richtiger Kegelabschnitt) BD. Mit anderen Worten stellt (9) die vom Zylinder BD auf Erden verursachte „Strahlungsintensität" dar.

Die Korona ist ein räumliches Gebilde, doch wir sehen sie als Fläche; der Zylinder BD erscheint uns als 1 qcm der Koronafläche und unter dem Raumwinkel $d\omega$ = ungefähr $1/D^2$. Das Verhältnis der durch dies „Flächenelement" auf der Erde verursachten „Strahlungsintensität" zum entsprechenden Raumwinkel $d\omega$ kann als Maß der „Flächenhelligkeit" dienen. Somit ist die Flächenhelligkeit in der Entfernung r_ι vom Sonnenrande gleich

$$2{,}680\,137\,7 \cdot 10^{-31} \cdot n_1/d\omega = 2{,}680\,137\,7 \cdot 10^{-31} \cdot n_1 \cdot D^2. \qquad (10)$$

Wir wollen jetzt die mittlere Flächenhelligkeit der Sonnenscheibe im gleichen Maß ausdrücken.

Ein zur Sonnenstrahlung senkrechtes Quadratzentimeter Erdoberfläche erhält von der Sonne 1,9395 cal . min^{-1} oder 1,353 221 2 . 10^6 Erg . sec^{-1}; das ist die von der ganzen Sonnenscheibe auf Erden verursachte „Strahlungsintensität". Die Sonnenscheibe erscheint uns unter dem Raumwinkel $\pi r_0^2/D^2$, und daher ist die mittlere Flächenhelligkeit der Sonnenscheibe in unserem Maß gleich

$$\frac{1{,}353\,221\,2 \cdot 10^6 \cdot D^2}{\pi r_0^2} = 8{,}915\,585\,7 \cdot 10^{-17} \cdot D^2. \qquad (11)$$

Wir haben in § 104 gefunden, daß in der Entfernung eines Sonnenradius vom Sonnenrande die Flächenhelligkeit der Korona 5,825 456 8 . 10^{-8} der durchschnittlichen Flächenhelligkeit der Sonnenscheibe ausmacht. Darum können wir auf Grund von (10) und (11) schreiben:

$$2{,}680\,137\,7 \cdot 10^{-31} \cdot n_1 \cdot D^2 = 5{,}825\,456\,8 \cdot 10^{-8} \cdot 8{,}915\,585\,7 \cdot 10^{-17} \cdot D^2$$

oder

$$n_1 = 1{,}937\,861\,6 \cdot 10^7. \qquad (12)$$

Das ist die Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter an der Koronabasis. Wir vertreten die Theorie einer reinen Elektronengaskorona, also ohne Beimischung von positiven Atomresten. Dann muß die negative Raumladung an der Koronabasis

$$1{,}937\,861\,6 \cdot 10^{7} \cdot 4{,}774 \cdot 10^{-10} = \text{etwa } 0{,}009\,25 \text{ elst. Einh. pro cm}^3 \qquad (13)$$

betragen.

§ 107. Je näher wir in der Korona zu ihrer Basis kommen, desto größer wird die „Elektronendichte“ und also auch die negative Raumladung. Es ist aber nicht anzunehmen, daß an der Koronabasis die Raumladung scharf abbricht. In den tieferen Schichten ist dem Elektronengas eine beträchtliche Menge anderer Gase beigemischt. Da diese fremden Gase zum großen Teil ionisiert sind, so mischen sich unserem Elektronengas positive Atomreste bei, aber auch eine entsprechende Menge neuer Elektronen; die Raumladung kann also durch Beimischung von ionisierten Gasen nicht verändert werden.

Nun ist die Entfernung von der Koronabasis bis zur Photosphäre im Vergleich mit dem Sonnenradius außerordentlich klein. Es ist kaum anzunehmen, daß auf einer so kleinen Strecke die Raumladung sich bedeutend ändern sollte. Das führt zu dem wichtigen Schluß, daß die negative Raumladung der Photosphäre auch ungefähr 0,009 25 elst. Einh. pro Kubikzentimeter betragen muß. Jedenfalls wird sich diese Zahl von der wirklichen nicht sehr unterscheiden.

Der Zeemaneffekt in den Sonnenflecken beweist, daß die Photosphärenmassen tatsächlich negativ geladen sind, wenn man den Magnetismus der Sonnenflecke durch Bewegung von elektrisch geladenen Gasmassen erklären will. Aus der Größe des Zeemaneffekts läßt sich schätzungsweise auch die Größe der negativen Raumladung der Photosphäre berechnen.

G. E. Hale nimmt an, daß eine 1000 km dicke Gasschicht mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 100 km . sec^{-1} rotiere, wobei sich die durchschnittliche Stromdichte von 3,4 . 10^{-5} Amp: pro Quadratzentimeter ergebe[1]). Wenn 100 km . sec^{-1} Geschwindigkeit eine Stromdichte von 3,4 . 10^{-5} Amp. pro Quadratzentimeter ergibt, so muß die Raumdichte $3{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10}/10^{7} = 0{,}0102$ elst. Einh. pro Kubikzentimeter betragen. Diese Raumladung stimmt mit der auf Grund unserer Koronatheorie gefundenen (0,009 25) recht nahe überein.

[1]) Astrophys. Journ. 28, 340, 1908.

C. Störmer berechnet die negative Raumladung der Photosphäre zu 0,052[1]). Dies ist beträchtlich mehr als wir gefunden haben, aber immerhin noch von ähnlicher Größenordnung.

J. Woltjer berechnet die durchschnittliche „Elektronendichte" im innersten Teile der Korona (bis etwa 3′ von der Photosphäre) zu $4{,}7 \cdot 10^7$ Elektronen pro Kubikzentimeter[2]). Im Falle einer reinen Elektronengaskorona würde dies eine negative Raumladung von $4{,}7 \cdot 10^7 \cdot 4{,}774 \cdot 10^{-10} =$ etwa 0,0244 elst. Einh. pro Kubikzentimeter ergeben. Ich kann mich aber mit J. Woltjer nicht einverstanden erklären: er ignoriert nämlich bei seiner Berechnung die Temperaturstrahlung des Elektronengases, was ich bei so kleinen Entfernungen von der Photosphäre für unzulässig halte.

Bei der Berechnung der negativen Photosphärenladung aus dem Zeemaneffekt in den Sonnenflecken muß man einige Größen kennen, welche man leider nicht direkt messen, sondern nur ganz ungefähr abschätzen kann. So schätzt G. E. Hale die Dicke der rotierenden Gasschicht auf 1000 km, C. Störmer dagegen auf nur 500 km[3]). Unter solchen Umständen kann man den erhaltenen Zahlen natürlich keine zu große Genauigkeit beimessen. Trotzdem wird man wohl mit Sicherheit sagen können, daß unsere Koronatheorie für die Photosphäre eine negative Raumladung von ähnlicher Größenordnung ergibt, wie der Zeemaneffekt in den Sonnenflecken.

Diese Übereinstimmung (wenn auch nur der Größenordnung nach) scheint mir eine wichtige Stütze unserer Koronatheorie zu sein.

§ 108. Wir haben angenommen, daß die Elektronengasatmosphäre nicht plötzlich an der Koronabasis endigt, sondern bis zur Photosphäre (und wohl noch beträchtlich tiefer) sich fortsetzt, so daß die negative Raumladung der Photosphäre sich nicht besonders von der Raumladung an der Koronabasis unterscheidet. Dann aber muß die dazwischenliegende Chromosphäre ebenfalls eine negative Raumladung von ähnlicher Größenordnung besitzen, also auch eine entsprechende Elektronendichte. Das führt uns weiter zu der Annahme, daß auch die Chromosphäre ein kontinuierliches Spektrum besitzen muß; nur wird es nicht leicht sein,

[1]) Astrophys. Journ. **43**, 390, 1916.

[2]) Bull. Astron. Instit. of the Netherlands **3**, 164, 1926.

[3]) L. c. S. 373. Neuerdings sagt darüber V. Bjerknes: „We know nothing of the height or depth of the sun-spot vortex; but taking again a hundred times the height of a tropical cyclone, which is between 5 and 10 km, we arrive at 500 to 1000 km" (Astrophys. Journ. **64**, 104, 1926).

letzteres wahrzunehmen, da wir bei der Beobachtung desselben das etwa gleich starke kontinuierliche Spektrum der inneren Korona gleichzeitig davor und dahinter sehen müssen. Diese Schlußfolgerung stimmt sehr gut mit den Ansichten von H. Deslandres überein: „La chromosphère présente aussi peut-être un spectre continu; mais, sur ce point, il est difficile de décider, puisque la lumière de la chromosphère traverse la couronne“ [1]).

Die Zerstreuung der negativ geladenen Koronamaterie und die Folgen dieser ununterbrochenen Zerstreuung.

§ 109. Bei der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922 hat J. H. Moore auf Grund der Verschiebung der dunklen Fraunhoferschen Linien eine zentrifugale Bewegung der Koronamaterie entdeckt. 20′ östlich vom Sonnenrande betrug diese Bewegung 27 km . sec^{-1} und 20′ westlich 26 km . sec^{-1} [2]). Somit beträgt die durchschnittliche zentrifugale Bewegung in 20′ Entfernung von der Photosphäre (und in der Äquatorebene der Sonne) 26,5 km . sec^{-1}.

Ich habe seinerzeit diese langsame Zerstreuung der Koronamaterie dadurch erklärt, daß die Temperatur an der Koronabasis nur um etwas niedriger ist als die „Zerstreuungstemperatur“ [3]).

Diese Zerstreuung führt im Falle einer reinen Elektronengaskorona zu einer scheinbar sehr großen Schwierigkeit. Wenn nämlich die Sonne ununterbrochen Elektronen in den Weltenraum verlieren sollte, so müßte ihre positive Ladung ununterbrochen steigen, was ja in Wirklichkeit kaum anzunehmen ist. Bevor wir jedoch auf diese Frage näher eingehen, wollen wir den erwähnten Elektronenverlust berechnen.

20′ von der Photosphäre ist beinahe gleich $1{,}25\,r_0$, also vom Sonnenzentrum gerechnet: $r_0 + 1{,}25\,r_0 = 2{,}25\,r_0$. Aus (3) und (12) erhalten wir für die Elektronendichte in der Entfernung x vom Sonnenzentrum:

$$n_x = 1{,}937\,8616 \cdot 10^7 \cdot \left[\left(\frac{r_0}{x} - \frac{r_0}{r_2}\right) : \left(\frac{r_0}{r_1} - \frac{r_0}{r_2}\right)\right]^{3/2}.$$

Die Elektronendichte in der Entfernung $x = r = 2{,}25\,r_0$ vom Sonnenzentrum wird daher

$$1{,}937\,8616 \cdot 10^7 \cdot \left[\left(\frac{r_0}{2{,}25\,r_0} - 0{,}066\,651\,67\right) : (0{,}921\,201\,28)\right]^{3/2}$$
$$= 5{,}089\,4576 \cdot 10^6 \qquad (14)$$

---

[1]) C. R. **142**, 741 f., 1906.
[2]) Publ. Astron. Soc. of the Pacific **35**, 335, 1923.
[3]) ZS. f. Phys. **37**, 364 f., 1926.

Elektronen pro Kubikzentimeter betragen. Dies bezieht sich aber nur auf die Elektronendichte in der Ebene des Sonnenäquators[1]). Nach Ö. Bergstrand wäre die Flächenhelligkeit der Korona in der Äquatorrichtung etwa dreimal stärker als in der Polrichtung [wenn in letzterem Falle keine „rayons équatoriaux superposés" vorhanden wären][2]). Danach müßte in der Polrichtung die Elektronendichte entsprechend kleiner sein als in der Äquatorebene, also in 20′ Entfernung etwa $\frac{1}{3} \cdot 5{,}089\,457\,6 \,.\, 10^6$ betragen. In roher Annäherung könnte man sagen, daß die durchschnittliche Elektronendichte in $r = 2{,}25\, r_0$ Entfernung vom Sonnenzentrum gleich

$$\tfrac{1}{2}(5{,}089\,457\,6 \,.\, 10^6 + \tfrac{1}{3} \cdot 5{,}089\,4576 \,.\, 10^6) = 3{,}392\,9717 \,.\, 10^6 \quad (15)$$

Elektronen pro Kubikzentimeter ist. Da nach J. H. Moore in dieser Entfernung die zentrifugale Geschwindigkeit $26{,}5\,\mathrm{km} \,.\, \mathrm{sec}^{-1} = 2{,}65 \,.\, 10^6\,\mathrm{cm} \,.\, \mathrm{sec}^{-1}$ beträgt, so muß die Sonne im ganzen

$$4\pi (2{,}25\, r_0)^2 \,.\, 2{,}65 \,.\, 10^6 \,.\, 3{,}392\,9717 \,.\, 10^6 = \text{etwa } 2{,}76 \,.\, 10^{36} \quad (16)$$

Elektronen in der Sekunde verlieren. Diese Zahl kann freilich nur als eine ziemlich rohe Annäherung betrachtet werden.

§ 110. Nach J. H. Moore beträgt die zentrifugale Geschwindigkeit in der Entfernung $1{,}25\, r_0$ vom Sonnenrande (oder $2{,}25\, r_0$ vom Sonnenzentrum) $2{,}65 \,.\, 10^6\,\mathrm{cm} \,.\, \mathrm{sec}^{-1}$. Man darf aber nicht vergessen, daß J. H. Moore dabei nicht nur jenes Raumelement beobachtet hat, welches faktisch $1{,}25\, r_0$ von der Photosphäre entfernt war, sondern auch sämtliche Raumelemente davor und dahinter, deren faktische Entfernungen von der Photosphäre sehr verschieden sind, jedoch alle natürlich größer als $1{,}25\, r_0$. Da die entsprechenden zentrifugalen Geschwindigkeiten in diesen verschiedenen Entfernungen von der Photosphäre untereinander sicherlich nicht gleich sein werden, so bedeutet die von Moore beobachtete Geschwindigkeit ($26{,}5\,\mathrm{km} \,.\, \mathrm{sec}^{-1}$) nur den Mittelwert vieler einzelner Geschwindigkeiten.

Übrigens können jene Raumelemente, deren Entfernungen von der Photosphäre sehr viel größer sind als $1{,}25\, r_0$, wegen ihrer relativen Lichtschwäche den Geschwindigkeitsmittelwert nicht zu stark beein-

---

[1]) Unsere Rechnung beruht ja auf der Beobachtung von E. Pettit und S. B. Nicholson, daß in 4,6′ Entfernung östlich und westlich vom Sonnenrande (also in der Ebene des Sonnenäquators) die Flächenhelligkeit der Korona $5{,}40 \,.\, 10^{-7}$ derjenigen der Sonne ausmacht.

[2]) Östen Bergstrand, Études sur la distribution de la lumière dans la couronne solaire, Stockholm 1919, S. 39 (L'éclipse totale de soleil des 20—21 août 1914, IIième partie, No. 2).

flussen. Daher wird in der faktischen Entfernung $1{,}25\,r_0$ von der Photosphäre die zentrifugale Geschwindigkeit wenn auch nicht genau $2{,}65 \cdot 10^6\,\mathrm{cm.sec^{-1}}$ betragen, so doch auch nicht gar zu sehr davon verschieden sein.

Auch darf man nicht vergessen, daß die Geschwindigkeit $2{,}65 \cdot 10^6\,\mathrm{cm.sec^{-1}}$ sich auf die Richtungen in der Ebene des Sonnenäquators bezieht, wo die Zerstreuung durch die Zentrifugalkraft der Sonnenrotation unterstützt wird; in den Polrichtungen geht die Zerstreuung wahrscheinlich langsamer vor sich. Übrigens ist die Zentrifugalkraft bei der Sonnenrotation nicht besonders groß.

Nach allem Gesagten darf man der in (16) gefundenen Zahl keine allzu große Genauigkeit beimessen.

§ 111. J. H. Jeans erklärt die Entstehung der „durchdringenden Höhenstrahlung" dadurch, daß ein Elektron und ein Proton beim Zusammenstoß sich restlos in strahlende Energie verwandeln. Das dabei entstandene Energiequantum muß eine Wellenlänge von $1{,}3 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}$ haben[1]).

A. L. Hughes und G. E. M. Jauncey sind jedoch mit einer solchen Berechnung nicht einverstanden. Diese Forscher glauben nämlich, daß bei einem jeden Elementarprozeß folgende fünf Bedingungen erfüllt sein müssen: a) conservation of energy; b) conservation of momentum; c) conservation of charge; d) reversibility of process considered; e) velocities never to exceed the velocity of light[2]).

Das Elektron und das Proton können sich vor dem Zusammenstoß so gegeneinander bewegen, daß ihr gemeinsamer Schwerpunkt unbeweglich ist. Wenn nun die beiden Körper sich nach dem Zusammenstoß restlos in ein Energiequantum verwandeln, so wird sich letzteres (und also auch der früher unbewegliche Schwerpunkt) mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Dies widerspricht aber der Bedingung b).

Hughes und Jauncey zeigen, daß überhaupt bei restloser Verwandlung des Protons und Elektrons in ein Energiequantum die beiden Bedingungen a) und b) unmöglich gleichzeitig erfüllt sein können. Dagegen können nach Hughes und Jauncey alle fünf Bedingungen erfüllt werden, wenn ein Proton mit zwei Elektronen zusammenstößt. Dabei muß das Proton mit dem einen Elektron sich in ein Energiequantum verwandeln und in bestimmter Richtung mit Lichtgeschwindigkeit fort-

[1]) Nature **116**, 861, 1925.
[2]) Ebenda **117**, 193, 1926.

fliegen; das übriggebliebene Elektron muß natürlich mit einer entsprechenden Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung davonfliegen. Die Wellenlänge des Energiequantums wird aber nicht $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm betragen, sondern $2{,}6 \cdot 10^{-13}$ cm.

Was mich anbetrifft, so glaube ich, daß man die Bedingung c) fallen lassen kann. Der Satz von der Erhaltung der Ladung (bei einem jeden Elementarprozeß) scheint mir keinesfalls ein so selbstverständliches Naturgesetz zu sein, wie etwa der Satz von der Erhaltung der Energie. Läßt man die Bedingung c) fallen, so können alle übrigen Bedingungen auch bei einem Zweikörperstoß erfüllt werden, so daß man nicht mehr genötigt ist, zu einem Dreikörperstoß Zuflucht zu nehmen.

Mag nun beim Zusammenstoß eines Protons mit einem Elektron nur das Proton sich in strahlende Energie verwandeln. Dabei wollen wir der Einfachheit wegen annehmen, daß die Geschwindigkeiten der beiden Körper vor dem Zusammenstoß sehr gering waren, so daß man ihre ursprünglichen kinetischen Energien nicht in Betracht zu ziehen braucht. Wenn wir durch m die Ruhemasse des Elektrons bezeichnen, durch M diejenige des Protons und durch v die Geschwindigkeit des Elektrons nach dem Zusammenstoß, so fordert die Bedingung a), daß

$$M c^2 = h\nu + \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

sei; nach der Bedingung b) hingegen muß

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{m v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

sein. Diese beiden Gleichungen werden erfüllt, wenn

$$\frac{v}{c} = \frac{M^2 - m^2}{M^2 + m^2}$$

ist und

$$\nu = \frac{(M^2 - m^2)\, c^2}{2\, M\, h}.$$

Wie man sieht, ist v kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c, so daß die Bedingung c) erfüllt ist. Natürlich müssen das „Rückstoßelektron“ und das Energiequantum $h\nu$ sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Die Wellenlänge des Energiequantums wird gleich $2{,}6 \cdot 10^{-13}$ cm sein (wie beim „Dreikörperstoß“). Auch die von d) geforderte „reversibility of process“ bildet keine Schwierigkeit, wenn man nur annimmt, daß beim Zusammenstoß eines entsprechenden Energiequants mit einem Elektron

von entsprechender Geschwindigkeit ersteres sich in ein Proton verwandelt[1]).

§ 112. Es ist heutzutage eine recht verbreitete Annahme, daß man die Energiequelle der Sonne und der Sterne in einer Verwandlung von Materie in Energie zu suchen habe[2]). Darum muß die Masse der Sterne mit der Zeit abnehmen[3]).

H. N. Russell nimmt an, daß in den Sternen eine besondere Art von Materie existieren müsse, und nur diese komme bei der Energieerzeugung in Betracht. „When the central temperature reaches some critical value ... the degradation of some form of matter (either wholly into energy or into some less massive form ...) begins, and a star is born“[4]). Also Russell hält sogar eine restlose Verwandlung seiner hypothetischen Materie in Energie nicht für unmöglich.

Nach den heutigen Ansichten besteht jede Materie aus Elektronen und Protonen; dasselbe wird man auch von Russells hypothetischer

---

[1]) Die erwähnte Hypothese ist nicht die einzige, die zur Erklärung der durchdringenden Höhenstrahlung aufgestellt worden ist. So glaubt C. T. R. Wilson in den Gewittern die Ursache der erwähnten Strahlung gefunden zu haben (Nature **117**, 385, 1926). Diese Hypothese ist durch die neuesten Beobachtungen von W. Kolhörster und G. v. Salis offenbar widerlegt worden, da nach diesen Beobachtungen die Höhenstrahlung sich als zweifellos kosmischen Ursprungs erwiesen hat (Naturw. **14**, 936, 1926). Auch R. A. Millikan und G. H. Cameron halten es für vollständig ausgeschlossen, daß die Höhenstrahlung durch Gewitter verursacht werde [Phys. Rev. (2) **28**, 856, 1926]. Andererseits glauben sie aber auch nicht an eine Entstehung der Höhenstrahlung durch Vernichtung von Protonen und Elektronen, da bei einem solchen Prozeß eine Wellenlänge von $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm sich ergeben müßte, während bei der Höhenstrahlung die kürzeste Wellenlänge gleich $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm sei (ebenda S. 867).

Dagegen bemerke ich, daß Millikan und Cameron offenbar den oben erwähnten Artikel von A. L. Hughes und G. E. M. Jauncey übersehen haben, wonach bei Vernichtung eines Protons und eines Elektrons die entstandene Wellenlänge $2{,}6 \cdot 10^{-13}$ cm betragen muß, und nicht $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm. Andererseits ist es gar nicht sicher, ob $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm auch tatsächlich die kürzeste Wellenlänge der Höhenstrahlung ist. Ganz vor kurzem hat nämlich G. Hoffmann Höhenstrahlen beobachtet, deren Durchdringungsvermögen noch um 50 Proz. größer ist als bei Millikans „kürzesten Wellen“. Dabei bemerkt Hoffmann: „... es besteht aber die Möglichkeit, daß noch härtere Strahlungskomponenten vorhanden sind ...“ (Naturw. **14**, 1004, 1926). Schließlich darf man nicht vergessen, daß die Bestimmung sehr kurzer Wellenlängen ($\lambda < 0{,}02$ Å) aus dem Durchdringungsvermögen etwas recht Unsicheres ist (vgl. J. A. Gray, Nature **118**, 801, 1926).

[2]) Vgl. z. B. J. H. Jeans, The Ages and Masses of the Stars, Nature **114**, 828 f., 1924.

[3]) Vgl. H. Vogt, Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung, ZS. f. Phys. **26**, 139—142, 1924.

[4]) Nature **116**, 211, 1925.

Materie sagen können. Daraus folgt, daß Russell eine restlose Verwandlung von Protonen und Elektronen in Energie für möglich hält, und daß man also darin nach seiner Meinung die Energiequelle der Sterne und der Sonne suchen könne.

Manche Forscher betrachten die Verwandlung von Wasserstoff in Helium als Energiequelle der Sonne und der Sterne[1]). Bei dieser Verwandlung entsteht nämlich ein Massendefekt, welcher etwa $^1/_{130}$ der ursprünglichen Masse des Wasserstoffs beträgt. Wenn also ein Stern ursprünglich aus reinem Wasserstoff bestehen sollte, so könnte er etwa $^1/_{130}$ seiner ursprünglichen Masse ausstrahlen, aber nicht mehr! Dem widersprechen jedoch die Ergebnisse der Stellarstatistik, wonach die Sterne während ihrer Lebensdauer mehr als die Hälfte ihrer ursprünglichen Masse ausstrahlen müssen[2]). Derselben Schwierigkeit würde man auch begegnen, wenn man die Energiequelle der Sterne im radioaktiven Zerfall hypothetischer Elemente suchen wollte: es läßt sich doch kaum ein solcher radioaktiver Zerfall denken, bei dem die Hälfte oder gar zwei Drittel der ursprünglichen Masse sich in Energie verwandeln sollte[3])!

Somit läßt sich die Annahme der faktischen Vernichtung von Protonen wohl kaum vermeiden.

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß es gar nicht notwendig ist, anzunehmen, daß die Vernichtung eines Protons immer mit der Vernichtung eines Elektrons verbunden sei. Bei gewöhnlichen radioaktiven Prozessen gehören vor allem die schwersten Atome (wie die Atome von Uran, Thorium, Radium) zu den unstabilen. In analoger Weise könnte man vermuten, daß das schwerere Proton hinsichtlich der Verwandlung in Energie bedeutend unstabiler sei als das viel leichtere Elektron. Ein solcher Analogieschluß mag vielleicht nicht sehr überzeugend erscheinen, aber andererseits haben wir auch gar keinen zwingenden Beweis, daß das Proton genau dieselbe Stabilität besitze wie das Elektron.

Somit glaube ich, daß wir mit keiner wirklich bewiesenen und feststehenden Tatsache in Widerspruch geraten, wenn wir folgende Hypothese aufstellen:

---

[1]) Zum Beispiel Lise Meitner, ZS. f. angew. Chem. **36**, 11, 1923.

[2]) Vgl. A. S. Eddington, Supplement zu Nature Nr. 2948 (vom 1. Mai 1926), S. 30.

[3]) Ganz vor kurzem sagt darüber J. H. Jeans: „... the process of evolution clearly calls for an actual annihilation of atoms; it is not enough to postulate a mere gradual decrease of the atomic weight ..." [Supplement zu Nature Nr. 2979 (vom 4. Dezember 1926), S. 37].

Die Sonnenenergie wird erzeugt durch Verwandlung von Materie in Energie; dieser Verwandlung unterliegen aber fast nur die Protonen (die Elektronen dagegen beinahe gar nicht).

In § 109 haben wir gesehen, daß die Sonne etwa $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Elektronen in der Sekunde verliert. Sollte sich nun bei der Erzeugung der Sonnenwärme eine genau gleiche Anzahl von Protonen in Energie verwandeln, so würde dadurch die Sonne an positiver Elektrizität genau ebensoviel verlieren, wie sie durch die Zerstreuung der Koronamaterie an negativer verliert. Die in § 109 erwähnte Schwierigkeit wäre somit beseitigt.

Wir müssen also annehmen, daß zur Erzeugung der Sonnenwärme $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Protonen in der Sekunde vernichtet werden. Eine solche Hypothese kann aber nur dann als begründet erscheinen, wenn die durch Vernichtung dieser Protonen erzeugte Energiemenge sich gleich derjenigen erweist, welche die Sonne durch Ausstrahlung verliert.

Die Masse eines Wasserstoffatoms kann gleich $1{,}662 \cdot 10^{-24}$ g angenommen werden[1]); die Masse eines Protons ist dann ungefähr gleich $1{,}661 \cdot 10^{-24}$ g. Die Vernichtung von $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Protonen in der Sekunde erzeugt

$$2{,}76 \cdot 10^{36} \cdot 1{,}661 \cdot 10^{-24} \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = \text{etwa } 4{,}1 \cdot 10^{33}\,\text{Erg} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Dies stimmt in der Tat recht nahe mit der von der Sonne ausgestrahlten Energiemenge überein, welche bekanntlich $3{,}8 \cdot 10^{33}$ Erg . sec^{-1} beträgt.

§ 113. Wir haben angenommen, daß in der Sonne und in den Sternen vorzugsweise die Protonen sich in strahlende Energie verwandeln. Damit dies nicht zu einem ununterbrochenen Wachsen der negativen Ladung des Universums führe, muß auch ein umgekehrter Prozeß angenommen werden: die ausgestrahlte Energie verwandelt sich im Weltenraume wieder in Materie, und zwar vorzugsweise in Protonen.

Ernst Reichenbächer glaubt, daß in einer „Zylinderwelt" die von den Sternen ausgestrahlte Energie sich wie in einem „Brennpunkte" wieder vereinigen könne. „Da die Abweichungen der Strahlen infolge der Anziehung anderer Massen nur ganz gering sein werden, muß ihre Wiedervereinigung ganz gewaltige Wirkungen haben und könnte wohl zur Rückbildung der Materie aus der Energie führen, so daß in der Einsteinschen Zylinderwelt ein ewiger Kreislauf des Geschehens gesichert wäre" [2]). Ob die wirkliche Welt auch tatsächlich eine „Zylinder-

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 799. Berlin 1923.
[2]) ZS. f. Phys. **15**, 279, 1923.

welt" sei, mag dahingestellt bleiben: aber ein „ewiger Kreislauf" läßt sich ohne Rückverwandlung von strahlender Energie in Materie nicht denken [1]).

Die Unmöglichkeit einer Korona aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und positiven Atomresten.

§ 114. H. Ludendorff glaubt annehmen zu dürfen, daß die Korona ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen sei [2]). J. Woltjer nimmt eine Beimischung, wenn auch nicht von eigentlichen Atomkernen an, so doch von positiven Atomionen, deren Eigenfrequenz ν_0 weit im Ultraviolett liegt. „As ν_0 will be far into the ultra-violet, the influence of the bound electrons is probably very small" [3]). Wir wollen vor allem untersuchen, ob im Falle eines solchen elektrisch neutralen Gemisches der Strahlungsdruck eine merkliche Rolle spielen kann.

Durch den Strahlungsdruck an der Sonnenoberfläche kann nicht mehr als etwa $^1/_{18}$ des Gewichts eines Elektrons kompensiert werden [4]) und natürlich nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des Gewichts eines positiven Atomkerns; also wird der Strahlungsdruck im Falle eines elektrisch neutralen Gemisches von Elektronen und positiven Atomkernen neben der Gravitation keine merkliche Rolle spielen (selbst wenn der Strahlungsdruck infolge der „wahren" Absorption in der inneren Korona um ein Mehrfaches größer sein sollte).

Nehmen wir jetzt positive Atomionen, deren Eigenfrequenz ν_0 weit im Ultraviolett liegt. Sollte nicht ihr Gewicht durch selektiven Strahlungsdruck aufgewogen sein können? — E. A. Milne sagt über eine durch Strahlungsdruck aufgewogene Atmosphäre: „Die dort vorhandenen Atome werden vor allem solche sein, die günstig gelegene Absorptionslinien haben ..." [5]). Nun liegen bei unseren Atomionen die Absorptionslinien weit im Ultraviolett, also sehr ungünstig.

E. A. Milne hat gezeigt, daß im Falle einer Atmosphäre aus ionisiertem Calcium und einer Linienbreite von 1 Å durch den selektiven Strahlungsdruck nur $0{,}978 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{g \cdot cm^{-2}}$ aufgewogen werden kann [6]).

---

[1]) Vgl. noch den vor kurzem erschienenen Artikel von W. Lenz, Phys. ZS. **27**, 642—645, 1926.

[2]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, phys.-math. Kl., S. 113.

[3]) Bull. Astron. Inst. of the Netherlands **3**, 106, 1926.

[4]) Vgl. E. A. Milne, Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **86**, 471, 1926.

[5]) Naturwissenschaften **14**, 726, 1926.

[6]) Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **85**, 126, 1924.

In einem späteren Artikel sagt Milne über die Linienbreite: „The actual densities in the upper chromosphere probably correspond more nearly to $\Delta\lambda = 0{,}1$ A. U. or less“ [1]). Danach könnte durch den selektiven Strahlungsdruck höchstens $0{,}978 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{g \cdot cm^{-2}}$ aufgewogen werden.

§ 115. Nach K. Schwarzschild müssen sich über jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche 10^{18} Elektronen befinden (I. Teil, § 2), also auch (nach J. Woltjer) 10^{18} positive Atomionen. Die Masse eines positiven Atomions kann natürlich nicht kleiner sein als die Masse eines Protons, d. h. nicht kleiner als $1{,}661 \cdot 10^{-24}$ g. Die Masse der ganzen Säule wird also jedenfalls

$$10^{18} \cdot 1{,}661 \cdot 10^{-24} = 1{,}661 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{g \cdot cm^{-2}}$$

übertreffen. Wie sollte aber eine relativ so große Masse durch den selektiven Strahlungsdruck aufgewogen werden, wenn letzterer im Falle einer ionisierten Calciumatmosphäre (wo doch die Lage der Absorptionslinien sehr viel günstiger ist) nur $0{,}978 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{g \cdot cm^{-2}}$ aufwiegen kann?! — Selbst wenn die von K. Schwarzschild angenommene Zahl (10^{18}) etwas zu hoch sein sollte, und wenn man mehrere Arten von Atomionen mit verschiedenen Absorptionslinien annehmen würde, genügt dies noch lange nicht.

Betrachten wir jetzt jene Teile der Korona, die weiter als um einen Sonnenradius von der Photosphäre entfernt sind. Die Temperaturstrahlung in jenen Koronateilen ist sehr gering, so daß das kontinuierliche Spektrum fast nur der Lichtzerstreuung seinen Ursprung verdankt. Wir haben aber gesehen, daß durch Lichtzerstreuung nur $^1/_{18}$ des Elektronengewichts aufgewogen werden kann. Wenn man nun den Elektronen eine gleiche Anzahl von positiven Atomionen (oder von Atomkernen) beimischt, so wird sich das Gewicht mehr als 1800 mal vergrößern [der leichteste aller positiven Atomreste ist das Proton, welches über 1800 mal schwerer ist als ein Elektron] [2]). Wenn trotzdem das Gewicht dieser Mischung durch selektiven Strahlungsdruck aufgewogen werden

---

[1]) Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **85**, 739, 1924.

[2]) Wollte man die negative Ladung des Elektronengases nicht durch Protonen, sondern durch mehrfach ionisierte Atomionen neutralisieren, so würde die dazu notwendige Zahl der letzteren entsprechend geringer sein; aber trotzdem wird die Gewichtszunahme mehr als das 1800fache betragen. Wenn man z. B. das Elektronengas durch doppelt ionisierte Calciumionen neutralisieren wollte, so müßte man die Zahl der letzteren doppelt so klein nehmen als die Zahl der Elektronen. Da aber das Calciumion etwa 40 mal schwerer ist als das Proton, würde die entstandene Mischung etwa 20 mal schwerer sein als ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und Protonen.

sollte, so muß dies ein Linienspektrum ergeben, bei dem über 18.1800 = 32400 mal mehr Energie ausgestrahlt wird als durch die kontinuierliche Strahlung. Da aber bekanntlich in der Korona (besonders in ihren entfernteren Teilen) die Emissionslinien neben dem kontinuierlichen Spektrum eine völlig untergeordnete Rolle spielen[1]), so bleibt nur anzunehmen, daß die oben erwähnte gewaltige Strahlung sich irgendwo im unerreichbaren Ultraviolett oder Ultrarot befinde; auf das der Beobachtung zugängliche Spektralgebiet käme dann weniger als $^1/_{32400}$ der gesamten Strahlung.

Wie wahrscheinlich eine solche Hypothese ist, überlasse ich dem Urteil des Lesers.

Übrigens scheint auch J. Woltjer keinen großen selektiven Strahlungsdruck anzunehmen, da er ja den Einfluß der gebundenen Elektronen als „probably very small" bezeichnet.

Wenn aber der Strahlungsdruck keine merkliche Rolle spielt, so muß die Korona eine beinahe reine „Gravitationsatmosphäre" sein; dann würde aber ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomresten einen ungeheuren Dichteabfall in der Korona ergeben, welcher allen Beobachtungen widerspricht. „Eine aus dem leichtesten unter den uns bekannten Gasen, dem Wasserstoff, bestehende Atmosphäre würde ihre Dichtigkeit alle 10 km etwa verdoppeln, selbst wenn sie zu so hoher Temperatur erhitzt wird, wie sie wahrscheinlich in einer Höhe von 200000 km über der Oberfläche der Sonne noch besteht. Aber es existiert auch nicht annähernd ein so rapides Wachstum in der Dichte der Korona ..." [2]). Dies bezieht sich auf molekularen Wasserstoff. Im Falle von ionisiertem Wasserstoff (welcher ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und Protonen darstellt) ist der Dichteabfall viermal geringer. Aber selbst wenn man übertriebenerweise annimmt, daß erst alle 100 km die Dichte sich verdoppelt, erhält man dennoch einen ganz unzulässig großen Dichteabfall in der Korona: dann müßte sich ja auf einer Strecke von 1′ die Dichte mehr als um das 10^{125}fache ändern! (Vgl. auch III. Teil, sechste Kolumne der Tabelle in § 48.)

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Korona unmöglich ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen oder Atomionen sein kann.

Will man trotzdem die Theorie einer elektrisch neutralen Korona aufrechterhalten, so bleibt nur übrig, ein elektrisch neutrales

[1]) Vgl. H. Ludendorff, l. c. S. 112.

[2]) Newcomb-Engelmann, Populäre Astron., 7. Aufl., S. 336. Leipzig 1922.

Gemisch von gewöhnlichen negativen Elektronen und Reichenbächerschen hypothetischen positiven Elektronen (nicht zu verwechseln mit Protonen!) anzunehmen (vgl. IV. Teil, § 81 f.).

Ich möchte hier noch eine Ergänzung zum V. Teil meiner Koronauntersuchung bringen. Ich habe dort nämlich verschiedene Erklärungen des sogenannten „blau-violetten" Wasserstoffspektrums angeführt[1]). Nun hat ganz vor kurzem Ernst Lau gefunden, daß dies Spektrum nicht dem Wasserstoff gehöre, sondern daß es mit der Anwesenheit von Wasserdampf zusammenhänge. „Man wird demnach dem Wasserstoff nur das am Ende der Balmerserie beobachtete Hartmann-Bohrsche Kontinuum zuschreiben können, und zwar ordnet man dieses bekanntlich dem Wasserstoffatom zu"[2]). Es ist nicht ganz klar, ob E. Lau das von A. Wüllner bei höheren Drucken beobachtete „äußerst brillante" Wasserstoffspektrum[3]) ebenfalls dem Einfluß von Wasserdampf zuschreibt.

Durch die neue Theorie des kontinuierlichen „blau-violetten" Wasserstoffspektrums werden die Schlußfolgerungen des V. Teiles unserer Koronauntersuchung nicht im mindesten geändert. In der Korona sind fast alle Moleküle sicherlich zu Atomen dissoziiert (die außerdem noch zum großen Teil ionisiert sind); chemische Verbindungen (wie H_2O) sind dort nicht zu erwarten. Dann kann nach der Theorie von E. Lau das „blau-violette" Wasserstoffspektrum in der Korona nicht auftreten. Aber das gerade wollte ich auch im V. Teil (§ 88) beweisen!

Zusatz bei der Korrektur. Die bis jetzt herrschenden Ansichten über die Korona und die Chromosphäre stoßen noch auf folgende unüberwindliche Schwierigkeit.

Nach E. A. Milne müssen sich an der Basis einer Chromosphäre aus ionisiertem Calcium $4{,}05 \cdot 10^5$ Atome in einem ccm befinden, wenn man die Linienbreite $\Delta\lambda = 1$ Å annimmt. In den höchsten Schichten der Chromosphäre ist die Zahl der Atome pro ccm 23,3mal geringer[4]), also kommen dort $4{,}05 \cdot 10^5/23{,}3 =$ etwa $1{,}74 \cdot 10^4$ auf ein ccm. In einem späteren Artikel hat jedoch Milne die Meinung geäußert, daß in den höchsten Chromosphärenschichten die Linienbreite $\Delta\lambda = 0{,}1$ Å angenommen werden muß[5]), und dies führt zu $1{,}74 \cdot 10^3$ Atomen pro ccm. Dazu kommt noch die gleiche Zahl freier Elektronen. Von den übriger

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 535 ff., 1926.
[2]) Naturwissenschaften **14**, 982, 1926.
[3]) Vgl. ZS. f. Phys. **38**, 532 f., 1926.
[4]) Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **85**, 126, 1924.
[5]) Ebenda S. 739.

Elementen kommen für die höchsten Chromosphärenschichten nur noch Wasserstoff und Helium in Betracht, deren „Konzentration" wahrscheinlich noch geringer ist als diejenige des ionisierten Calciums. Somit wird die Zahl sämtlicher Atome und freier Elektronen in den höchsten Chromosphärenschichten wohl kaum 10^4 pro ccm übersteigen.

Andererseits hat J. Woltjer gefunden, daß in der inneren Korona etwa $4{,}7.10^7$ Elektronen auf ein ccm kommen müssen (vgl. § 97), dazu noch eine entsprechende Zahl positiver Atomionen (vgl. § 114).

Da die Temperatur in der höchsten Chromosphärenschicht sich von derjenigen im innersten Teile der Korona nur wenig unterscheiden wird, so muß in der inneren Korona schon allein der Partialdruck des Elektronengases $4{,}7 . 10^7/10^4 = 4700$mal größer sein als der Gesamtdruck in den höchsten Chromosphärenschichten. Dies ist aber ganz unmöglich, weil ja der Druck mit der Entfernung von der Sonne nicht zunehmen kann, sondern abnehmen muß.

Noch schlimmer wird die Sache, wenn man das kontinuierliche Koronaspektrum durch Rayleighsche Lichtzerstreuung in gewöhnlichen Gasen erklären will. Dann müßte nach B. Fessenkoff die Dichte der Koronagase in 5′ über der Photosphäre nicht kleiner sein als die Dichte des Wasserstoffs bei 0^0 C und unter $0{,}22 . 10^{-6}$ mm [1]). Unter diesen Bedingungen enthält aber der Wasserstoff etwa $8 . 10^9$ Moleküle pro ccm. Ch. Fabry findet, daß in 5′ über der Photosphäre die Gasdichte 10^{-10} der Luftdichte unter „normalen Bedingungen" betragen müsse [2]), also etwa $2{,}7 . 10^9$ Moleküle pro ccm. Im innersten Teile der Korona muß natürlich eine noch größere Zahl angenommen werden.

Diese Schwierigkeit läßt sich leicht durch die Annahme umgehen, daß den Chromosphärengasen in großer Menge überschüssiges Elektronengas beigemischt ist (vgl. § 108). Eine solche Annahme hat übrigens schon vor etwa 18 Jahren Arthur Schuster gemacht [3]). In den höchsten Chromosphärenschichten würde ionisiertes Calcium, Wasserstoff und Helium bloß die Rolle geringfügiger „Verunreinigungen" des Elektronengases spielen.

Dorpat, den 29. November 1926.

---

[1]) Astronomische Nachrichten **219**, 108, 1923.
[2]) Observatory Nr. 526, 212, 1918.
[3]) Nature **78**, 662 f., 1908.

Über Gasentartung und Paramagnetismus.

Von **W. Pauli jr.** in Hamburg.

(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

Die auf einer Verallgemeinerung der „Äquivalenzregel" des Atombaues beruhende, von Fermi herrührende Quantenstatistik des einatomigen idealen Gases wird auf den Fall von Gasatomen mit Drehimpuls erweitert und auf die Magnetisierung solcher Gase angewendet. Betrachtet man die Leitungselektronen im Metall als entartetes ideales Gas — was gewiß nur als ganz provisorisch anzusehen ist, für den vorliegenden speziellen Zweck aber erlaubt sein mag —, so gelangt man auf Grund der entwickelten Statistik zu einem wenigstens qualitativen theoretischen Verständnis der Tatsache, daß trotz des Vorhandenseins des Eigenmomentes des Elektrons viele Metalle (insbesondere die Alkalimetalle) in ihrem festen Zustand keinen oder nur einen sehr schwachen und annähernd temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigen.

§ 1. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Gasentartungsfrage. Von den Theorien der Gasentartung ist in letzter Zeit besonders die Einsteinsche Theorie[1]) viel diskutiert worden, die auf der Annahme einer weitgehenden Analogie von Molekülgas und schwarzer Strahlung (Lichtquantengas) beruht. Um diese Analogie durchzuführen, überträgt Einstein eine zuerst von Bose[2]) für das Verhalten der Lichtquanten vorgeschlagene statistische Annahme auf das materielle Gas. (Hier und im folgenden wird es sich stets um einatomige Gase handeln, bei denen von den mechanischen Wechselwirkungskräften zwischen den Atomen herrührende und von der freien Weglänge abhängige Effekte vernachlässigt werden.) Diese Annahme involviert eine statistische Abhängigkeit der Gasatome voneinander und läßt sich folgendermaßen formulieren: Man teile den Phasenraum eines Gasatoms in Zellen von der Größe h^3, und zwar so, daß diese Zellen in bezug auf die Lagenkoordinaten der Partikel das ganze Volumen V des Gases umfassen, also der Raum der Impulskoordinaten des Gasatoms in Zellen vom Volumen h^3/V geteilt wird. Dann soll ein mikroskopischer Zustand des Gases durch die Angabe definiert sein, wie viele Atome sich in jeder Zelle befinden, gleichgültig, welche individuellen Atome dabei im Spiele sind, und alle so definierten mikroskopischen Zustände sollen gleich wahrscheinlich sein.

Schrödinger[3]) hat sodann gezeigt, daß diese Statistik des idealen Gases auch in einer anderen Weise dargestellt werden kann, bei der, statt

[1]) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3.
[2]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.
[3]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

von den Gasatomen selbst, von den Eigenschwingungen der ihnen zugeordneten de Broglieschen Wellen die Rede ist. Die zunächst etwas befremdende Bosesche Annahme über die Gleichwahrscheinlichkeit gewisser mikroskopischer Zustände des Gases wird hierbei auf die Art der Zuordnung eines Wellenfeldes zur Gesamtheit der Gasatome zurückgeführt und als besondere Annahme entbehrlich. Wir kommen hierauf in § 3 zurück, möchten aber hier bemerken, daß wir die „korpuskulare" und die „wellenmäßige" Darstellung der Theorie als zwei gleichberechtigte Beschreibungsweisen des statistischen Verhaltens des Gases auffassen wollen, ohne der einen vor der anderen den Vorzug zu geben.

Eine von der Einsteinschen verschiedene Theorie der Gasentartung ist kürzlich von Fermi [1]) aufgestellt worden. Dieser Verfasser führt eine statistische Abhängigkeit der Gasatome voneinander (bei Benutzung derselben Einteilung des Phasenraumes in Zellen wie der oben beschriebenen) durch die Annahme ein, daß Zustände, bei denen sich mehr als ein Atom in derselben Zelle befindet, nicht vorkommen können. Diese Annahme ist von Fermi in Analogie zu einer vom Verfasser zur Deutung der Komplexstruktur der Spektren und des Schalenabschlusses im periodischen System der Elemente aufgestellten Regel eingeführt worden, die besagt, daß in einem Atom niemals zwei Elektronen vorkommen können, für die alle vier Quantenzahlen, die ein Elektron (in einem äußeren Kraftfeld) charakterisieren, übereinstimmen. Gemäß der physikalischen Deutung der vierten Quantenzahl durch Goudsmit und Uhlenbeck als bedingt durch den Eigenmagnetismus des Elektrons können wir den Sinn dieser Regel in die Aussage zusammenfassen, daß in einem in der Natur realisierten Quantenzustand eines Atoms nicht zwei Elektronen vorkommen können, die (nach Aufhebung der Entartung durch ein äußeres Kraftfeld) sowohl hinsichtlich ihrer Translationsbewegung als auch hinsichtlich ihres Eigenmagnetismus kinematisch vollkommen äquivalent sind. Es möge diese Regel daher im folgenden kurz als „Äquivalenzregel" bezeichnet werden.

Um die Frage, welcher von den beiden genannten Theorien der Gasentartung der Vorzug zu geben ist, diskutieren zu können, müssen wir die letzte Entwicklung der Anwendung der Quantenmechanik auf Systeme, die aus mehreren vollkommen gleichen Partikeln bestehen, kurz berühren. Heisenberg [2]) hat gezeigt, daß für solche Systeme die Quanten-

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926, **39**, 499, 1926.

mechanik verschiedene Lösungen zuläßt, derart, daß die Gruppen von stationären Zuständen des Atoms, die diesen verschiedenen Lösungen entsprechen, nicht miteinander kombinieren und auch auf keine Weise durch äußere Einwirkungen ineinander übergeführt werden können. Nur bei einer dieser Lösungen, für deren Auswahl Heisenberg eine bestimmte allgemeine Vorschrift angegeben hat[1]), ist die „Äquivalenzregel" erfüllt, und es kann als empirisch sicher angesehen werden, daß nur diese Lösung in der Natur realisiert ist. (Speziell beim He wird durch das Ausschließen der zweiten Lösung der Tatsache Rechnung getragen, daß das totale magnetische Moment im Normalzustand des He-Atoms verschwindet.) Es ist somit erwiesen, daß die Quantenmechanik mit der Äquivalenzregel nicht im Widerspruch steht. Andererseits fehlt für diese spezielle Auswahl aus den Lösungen der quantenmechanischen Gleichungen und damit auch für die Äquivalenzregel immer noch eine befriedigende theoretische Begründung. Ganz unabhängig von der Beantwortung dieser wichtigen Frage hat jedoch Dirac[2]) weiter gezeigt, daß die Anwendung der genannten Auswahlvorschrift für die quantenmechanischen Lösungen auf das ideale Gas zwangläufig auf die Fermische Statistik führt. Betrachtet man nämlich die stationären Zustände des ganzen Gaskörpers bei Vorhandensein schwacher Koppelungskräfte zwischen den Gasatomen, so ergibt die gemäß dieser Vorschrift ausgewählte quantenmechanische Lösung zu jedem gemäß der Fermischen statistischen Abzählung zulässigen „Mikrozustand" des idealen Gases gerade einen gequantelten Zustand des ganzen Gaskörpers und umgekehrt. Fermis statistische Grundannahme erscheint demnach auch vom Stand-

[1]) Hat man ein System aus N Partikeln, mit den Lagenkoordinaten $q_1 \dots q_f$, so wird jedem Quantenzustand des Systems nach Schrödinger eine Funktion $\psi(q_1 \dots q_f)$ zugeordnet, die einer von ihm angegebenen Differentialgleichung genügt. Wir wollen diese (vom reinen Wellenstandpunkt aus wohl kaum verständliche) Funktion im Sinne der von Born in seiner Stoßmechanik (ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926) vertretenen Auffassung des „Gespensterfeldes" folgendermaßen deuten: Es ist $|\psi(q_1 \dots q_f)|^2 dq_1 \dots dq_f$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im betreffenden Quantenzustand des Systems diese Koordinaten sich zugleich im betreffenden Volumenelement $dq_1 \dots dq_f$ des Lagenraumes befinden. Die im Text erwähnte Vorschrift für die Charakterisierung der in der Natur realisierten Lösung im besonderen Falle N gleicher Partikel besagt nun, daß die zugehörige Funktion ψ das Vorzeichen ändern soll, wenn man die Koordinaten je zweier Partikeln vertauscht. Haben die Teilchen wie die Elektronen einen Eigenimpuls, so müssen zu den drei Translationskoordinaten für jede Partikel noch weitere den Rotationsfreiheitsgraden entsprechende Koordinaten hinzugefügt werden und die Vertauschung der Koordinaten je zweier Partikeln muß dann für jede Partikel alle Freiheitsgrade zugleich betreffen.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926. In dieser Arbeit sind die erwähnten Heisenbergschen Resultate zum Teil unabhängig entwickelt.

punkt der Quantenmechanik aus als die konsequente Verallgemeinerung der „Äquivalenzregel" beim Kernatom. Da es wohl kaum widerspruchsfrei möglich sein dürfte, bei verschiedenen materiellen Systemen die Auswahl der in der Natur realisierten quantenmechanischen Lösung aus den möglichen Lösungen nach verschiedenen Gesichtspunkten zu treffen, wollen wir hier den auch von Dirac verfochtenen Standpunkt vertreten, daß beim materiellen Gas die Fermische und nicht die Einstein-Bosesche Statistik die zutreffende ist.

Falls dies zutrifft, ist allerdings die von Einstein postulierte vollkommene Analogie zwischen dem statistischen Verhalten des materiellen Gases und des Lichtquantengases zerstört, was zunächst als ein schwerwiegendes Argument gegen die Fermische Statistik erscheint. Man muß aber andererseits bedenken, daß sich materielle Systeme (z. B. ein Kristallgitter) allgemein hinsichtlich des Vorhandenseins einer Nullpunktsenergie von der Strahlung unterscheiden, und daß gerade in diesem Punkt die Fermische Statistik zu befriedigenderen Ergebnissen führt als die Einstein-Bosesche [1]). Jedenfalls scheinen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie auch vom Standpunkt der Quantentheorie aus Unterschiede zu bestehen, die in der universellen Bestimmtheit der Geschwindigkeit c aller Lichtquanten im Gegensatz zur variablen Phasengeschwindigkeit c^2/v der Materiewellen sowie auch in dem (hiermit vielleicht zusammenhängenden) Umstand zutage treten, daß bei mehreren bewegten Materiepartikeln eine Darstellung des de Broglieschen Feldes sich (wenigstens bisher) nur im mehrdimensionalen Raume als möglich erwiesen hat, während das elektromagnetische Feld auch bei Vorhandensein vieler Lichtquanten im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume beschrieben werden kann. Die von de Broglie entdeckten Analogien zwischen Materie und Strahlung legen es allerdings nahe, die Lichtquanten und ihr Wellenfeld als Grenzfall der Materieteilchen und ihres Wellenfeldes zu betrachten, das man erhält, wenn man bei vorgegebenem Impuls der Partikeln ihre Geschwindigkeit gegen die des Lichtes und ihre Ruhmasse gegen Null konvergieren läßt. Um diesen Grenzübergang in unserem Falle durchzuführen, müßte jedoch erst bekannt sein, wie in der Formulierung der Quantenmechanik mehrerer gleicher Partikeln der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kraftwirkungen (Retardierung der Potentiale) Rechnung zu tragen ist.

§ 2. Problemstellung. Bei dieser Sachlage scheint es angemessen, weitere physikalische Folgerungen aus der Fermischen Statistik zu ziehen.

[1]) Vgl. hierzu auch E. Schrödinger, Berl. Ber. 1926, S. 23.

Im folgenden soll insbesondere versucht werden zu zeigen, wie auf Grund dieser Statistik die Tatsache, daß viele Metalle diamagnetisch oder nur sehr schwach paramagnetisch sind, mit dem Vorhandensein eines magnetischen Moments des Elektrons in Einklang gebracht werden kann. Hierbei sollen die Leitungselektronen in den betreffenden Metallen als ideales Gas betrachtet werden, d. h. es soll von den Kräften, die auf die Leitungselektronen wirken, abgesehen werden [1]). Dies ist gewiß nur eine grobe Annäherung und wird durch ein genaueres Modell der Metalle ersetzt werden müssen; es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß der hier vorgeschlagene Erklärungsversuch wenigstens hinsichtlich der qualitativen Seite des Phänomens das Richtige trifft.

Um nun die Fermische Statistik auf das „Elektronengas" anwenden zu können, muß sie zunächst auf den Fall erweitert werden, daß die Gasatome einen Drehimpuls besitzen (§ 4). Wir denken uns sodann ein äußeres Kraftfeld angelegt, das eine Richtungsquantelung der Atome in diesem Felde bewirkt. Für diesen Fall wollen wir in Analogie zum Verhalten der Elektronen im Kernatom Fermis statistische Grundannahme folgendermaßen formulieren: Zustände, bei denen sich mehr als ein Atom in derselben Zelle (des Phasenraumes der Translationsbewegung) befindet, können nur dann nicht vorkommen, wenn die Impulsachsen dieser Atome gleichgerichtet sind, d. h. wenn die Quantenzahl m, welche die Komponente des Impulses in der Richtung des äußeren Feldes festlegt, bei diesen Atomen denselben Wert hat; zwei Atome mit verschiedenen m können dagegen wohl in derselben Zelle des Translationsphasenraumes liegen.

Im Grenzfall hoher Temperaturen bzw. kleiner Dichte, wo die klassische Zustandsgleichung des Gases zutrifft und die kinetische Energie, die benachbarten, merklich oft besetzten Zellen entspricht, relativ nur wenig verschieden ist, wird sich gemäß dieser Vorstellung am gewöhnlichen Verhalten des Gases im Magnetfeld (Curiesches Gesetz) praktisch nichts ändern. Im anderen Grenzfalle eines stark entarteten Gases (man kann der Einfachheit halber an den absoluten Nullpunkt denken) werden dagegen die Zellen, die einer kleinen kinetischen Energie der Atome entsprechen, vielfach voll besetzt sein. Nach unserer Voraussetzung ist jedoch die volle Besetzung einer Zelle nur möglich, wenn jede mögliche Orientierung des Atoms gerade einmal vertreten ist, und hierbei verschwindet das resultierende Moment aller Atome der Zelle. Eine Magne-

[1]) Vgl. auch A. Einstein, Berl. Berl. l. c.

tisierung wird nur möglich sein, wenn ein Teil der Atome aus den betreffenden Zellen entfernt wird („angeregt" wird), was aber im allgemeinen eine Erhöhung der kinetischen Energie des Gases zur Folge haben muß. Man sieht, daß in analoger Weise, wie die „Äquivalenzregel" das notwendige Fehlen eines magnetischen Moments im Normalzustand des He-Atoms nach sich zieht, die aus dieser Regel durch Verallgemeinerung entstandene Grundannahme der Fermischen Statistik eine starke Erschwerung der Magnetisierung eines entarteten Gases, dessen Atome ein magnetisches Moment tragen, zur Folge hat. Die genauere Durchführung der Rechnung (§ 5) wird in der Tat zeigen, daß nach der hier entwickelten Theorie ein solches Gas beim absoluten Nullpunkt (im Gegensatz zu den gewohnten Vorstellungen, gemäß denen in diesem Falle Sättigung eintreten sollte) nur eine konstante Restmagnetisierung aufweisen soll, die überdies beim Elektronengas sehr gering ist.

Im folgenden § 3 soll znnächst die Fermische Statistik nach der Schrödingerschen Methode der Eigenschwingungen dargestellt und durch Schwankungsbetrachtungen ergänzt werden.

§ 3. Anwendung der Methode der Eigenschwingungen auf die Fermische Statistik. Schwankungseigenschaften des Gases. In einem der Einfachheit halber als würfelförmig vorausgesetzten Volumen $V = l^3$ sind nur de Broglie sche Wellen mit bestimmten Wellenlängen λ und bestimmten Wellenrichtungen relativ zu den Würfelkanten stationär möglich, für welche sich stehende Schwingungen ausbilden können, deren Knotenflächen gerade zwischen den Würfelwänden Platz finden können. Für gegenüber l kleine Werte von λ ergibt sich auf diese Weise die Zahl der Eigenschwingungen, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, nach einer wohlbekannten Betrachtung zu

$$Z(\lambda, \lambda + d\lambda) = V \frac{4\pi}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right). \tag{1}$$

Nach de Broglie ist nun die Wellenlänge λ dem Impuls $p = mv$ des Atoms zugeordnet gemäß

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Führen wir noch die kinetische Energie $E = \frac{p^2}{2m}$ des Atoms ein, so ist also gemäß (1) die Zahl der Eigenschwingungen, die einem Bereich $E, E + dE$ dieser Energie zugeordnet ist, gegeben durch

$$Z(E, E + dE) = V \frac{4\pi}{h^3} (2mE)\, d\,(2mE)^{1/2}$$

oder

$$Z(E, E + dE) = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}\, dE. \tag{2}$$

Diese Dichte der Eigenschwingungen in der Skale der kinetischen Energie ist für das Gas charakteristisch. Die einzelnen diskreten Werte der kinetischen Energie, die den Eigenschwingungen entsprechen, mögen mit $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_s, \ldots$ bezeichnet werden.

Wenn kein, ein, zwei, $\ldots, n_s, \ldots$ Atome mit der Energie ε_s vorhanden sind, so sagen wir mit Schrödinger, der s-te Freiheitsgrad schwingt mit der Energie $0, \varepsilon_s, 2\varepsilon_s, \ldots, n_s\varepsilon_s, \ldots$ Ein mikroskopischer Zustand des Gases wird dann dadurch beschrieben sein, daß man die Werte aller Zahlen $n_1, n_2, \ldots, n_s, \ldots$ angibt.

Offenbar muß die Summe über alle n_s stets der vorgegebenen Gesamtzahl der Atome gleich sein:

$$N = \sum_s n_s. \tag{3}$$

Weiter nimmt Schrödinger an, daß bei gegebenem Volumen V und gegebener Gesamtenergie

$$E = \sum_{15} n_s \varepsilon_s \tag{4}$$

alle Zahlenfolgen $(n_1, n_2, \ldots, n_s, \ldots)$, die den Bedingungen (3) und (4) genügen, gleich wahrscheinlich sind [1]). Diese Annahme entspricht genau der Einstein-Boseschen Statistik, denn eine Eigenschwingung entspricht einer Boseschen Zelle des Phasenraumes, und bei Beschreibung des Gaszustandes durch bloße Angabe der Zahlen n_s ist bereits auf jede Aussage darüber, welche individuellen Atome den verschiedenen Eigenschwingungen assoziiert sind, verzichtet, und hierin ist die statistische Abhängigkeit der Gasatome voneinander enthalten.

Wenn wir nun statt der Einstein-Boseschen die Fermische Statistik zugrunde legen wollen, werden wir verlangen müssen, daß die Zahlen n_s keine anderen Werte annehmen können als 0 und 1. Denn im Falle $n_s > 1$ wäre ja mehr als ein Atom derselben Eigenschwingung assoziiert, also würde, in der „korpuskularen" Ausdrucksweise, mehr als ein Atom sich in derselben Zelle des Phasenraumes befinden, was nach Voraussetzung nicht stattfinden soll. Wir werden sonst aber weiter annehmen, daß alle den Bedingungen (3) und (4) genügenden Zahlenfolgen $(n_1, n_2, \ldots, n_s, \ldots)$, welche nur die Ziffern 0 und 1

[1]) Läßt man Zerstrahlungsprozesse der materiellen Teilchen zu, so ist im Gleichgewicht die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit allein von der Temperatur abhängig. In diesem Falle ist die einschränkende Bedingung (3) fallen zu lassen. Führt man die folgende Überlegung mit dieser Modifikation durch, wobei natürlich die Ruhenergie $m_0 c^2$ der Teilchen mitberücksichtigt werden muß, so erhält man leicht die von Stern, ZS. f. phys. Chem. **120**, 60, 1926, abgeleitete Formel für die Dichte der Materie im Gleichgewicht mit der Strahlung

enthalten, gleich wahrscheinlich sind. Ist W die Anzahl dieser Folgen, so ist die Entropie S des Gases gegeben durch

$$S = k \log W$$

oder

$$e^{S/k} = W. \tag{5}$$

Es ist bekannt, daß man sich von der Bedingung (4) dadurch befreien kann, daß man gemäß

$$e^{S/k - \beta E} = \sum_{n_s}{}' e^{-\beta \sum_s n_s \varepsilon_s} \tag{6}$$

einen Parameter β einführt, der der Bedingung genügt, daß der Ausdruck (6) bei festem β und festen ε_s, d. h. festem V, nach E differenziert, verschwindet:

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V - \beta = 0 \quad \text{oder} \quad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{6'}$$

Da durch $E - TS$ die freie Energie Ψ definiert ist, kann man an Stelle von (6) auch schreiben:

$$e^{-\frac{\Psi}{kT}} = \sum_{n_s}{}' e^{-\frac{1}{kT}\sum_s n_s \varepsilon_s}. \tag{7}$$

Der Akzent am Summenzeichen in (6) und (7) bedeutet, daß die n_s die Nebenbedingung (3) einhalten müssen. Bekanntlich ist die physikalische Bedeutung des Überganges von (5) zu (7) die, daß man die mikrokanonische Verteilung, bei der die Energie genau vorgeschrieben ist, ersetzt durch die kanonische Verteilung, bei der die Energie vom vorgegebenen Wert E äußerst steil abfällt, und zwar so, daß sie nur in einem Spielraum der relativen Größenordnung $\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ merklich von Null verschieden ist. Man zeigt auch, daß die gemäß (7) definierte Entropie sich von der durch (5) definierten nur um Beträge der relativen Größenordnung $\frac{\log N}{N}$ unterscheidet.

Der Grund, warum wir diese bekannten Tatsachen so ausführlich besprochen haben, ist der, weil die Weise, wie man sich von der (für die Ausrechnung äußerst unbequemen) Nebenbedingung (3) befreien kann, der Umgehung der Nebenbedingung (4) beim Übergang von (5) zu (6) vollkommen analog ist. Man führe an Stelle der Einhaltung der Nebenbedingung (3) bei der Summation einen Parameter α ein und setze

$$e^{-\left(\frac{\Psi}{kT} + \alpha N\right)} = \sum_{n_s} e^{-\sum_s \left(\alpha n_s + \frac{\varepsilon_s n_s}{kT}\right)} = \prod_s \sum_{n_s} e^{-n_s\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} \tag{8}$$

mit der zu (6') analogen Zusatzbedingung

$$\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} + \alpha = 0. \tag{9}$$

In (8) ist jetzt über alle nur die Ziffern 0, 1 enthaltenden Zahlenfolgen $(n_1, \ldots, n_s, \ldots)$ ohne weitere Nebenbedingung zu summieren. Der letzte Ausdruck in (8) rechtfertigt sich dadurch, daß statt der Summenbildung im Exponenten ein Produkt über die Potenzen mit den einzelnen Summanden geschrieben werden kann. Es bedeutet dies die Einführung einer „kanonischen Verteilung" nicht nur der Energie, sondern auch der Anzahl der vorhandenen Gasatome, bei welcher diese zwar nicht genau vorgegeben ist, aber ein außerordentlich steiles Maximum aufweist, derart, daß sie nur in einem Spielraum der relativen Größenordnung $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ merklich von Null verschieden ist. Auch unterscheidet sich wieder die gemäß (8) definierte freie Energie von der durch (7) definierten nur um Größen der relativen Ordnung $\frac{\log N}{N}$ [1]).

[1]) Um dies einzusehen, kann man etwa wie folgt verfahren: Es sei $\psi_1(N, T, V)$ die durch (7), $\psi_{II}(N, T, V)$ die durch (8) und (9) definierte freie Energie. Wir haben dann die Formel (8) so zu interpretieren, daß die Wahrscheinlichkeit eines mikroskopischen Zustandes, der durch eine gewisse Zahlenfolge $(n_1, \ldots, n_s, \ldots)$ gekennzeichnet ist, proportional ist zu $\sum_{n_s} e^{-\sum_s \left(\alpha n_s + \frac{\varepsilon_s n_s}{kT}\right)}$. Um die Wahrscheinlichkeit, mit der eine gewisse Gesamtzahl $N = \sum_s n_s$ der Moleküle gemäß dieser Verteilung vertreten ist, zu ermitteln, haben wir über alle möglichen zu diesem N gehörigen n_s-Folgen zu summieren. Nach der Definition von ψ_1 erhalten wir also die Verteilung der Gesamtzahl der Atome zu

$$W(N) = \text{const} \cdot e^{-\left[\alpha N + \frac{\psi_1(N, T, V)}{kT}\right]} \tag{a}$$

Bei festem α hat nun $W(N)$ ein Maximum an der durch

$$\alpha + \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \tag{9'}$$

bestimmten Stelle $N = \overline{N}$. Wir entwickeln nun den Ausdruck im Exponenten von (a) an dieser Stelle in eine Taylorreihe nach $\Delta = N - \overline{N}$. Das lineare Glied verschwindet und das quadratische, mit dem wir die Näherung abbrechen wollen, lautet $\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial N^2}\right)_{N=\overline{N}} \cdot \frac{\Delta^2}{2}$. Also wird

$$W(\Delta) = \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial N^2}\right)_{N=\overline{N}} \frac{1}{2} \Delta^2}. \tag{b}$$

und daraus

$$\left(\frac{\Delta}{N}\right)^2 = \frac{kT}{N^2\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial N^2}\right)_{T,V,N=\overline{N}}}, \tag{c}$$

Wir können nun die zur Bestimmung von α dienende Relation (9) noch etwas umformen. Differenzieren wir (8) logarithmisch nach N, so kommt

$$\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} + \alpha + N\left(\frac{\partial \alpha}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N}\right)_{T,V} \cdot \sum_s \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-n_s\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}}{\sum_{n_s} e^{-n_s\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}}.$$

---

was in der Tat von der Größenordnung $1/N$ ist. Um nun noch die zweite Behauptung des Textes zu verifizieren, summiere man in (8) zuerst über diejenigen Zustände $(n_1, \ldots, n_s, \ldots)$, die zu einem bestimmten N gehören, und hernach erst über alle möglichen N. Man erhält dann

$$e^{-\left(\frac{\psi_{II}}{kT} + \alpha \bar{N}\right)} = \sum_N e^{-\left[\alpha N + \frac{\psi_I(N,T,V)}{kT}\right]}$$

oder mit $N - \bar{N} = \Delta$:

$$e^{-\frac{\psi_{II}}{kT}} = \sum_\Delta e^{-\left[\alpha \Delta + \frac{\psi_I(\bar{N}+\Delta, T, V)}{kT}\right]} \sim e^{-\frac{\psi_I(\bar{N},T,V)}{kT}} \sum_\Delta e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta^2}{kT}\left(\frac{\partial^2 \psi_I}{\partial N^2}\right)_{N=\bar{N}}},$$

also

$$e^{-\frac{\psi_{II}-\psi_I}{kT}} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\Delta^2}{2}\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial^2 \psi_I}{\partial N^2}\right)_{N=\bar{N}}} d\Delta = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\left(\frac{\partial^2 \psi_I}{\partial N^2}\right)}},$$

daher

$$\frac{\psi_{II} - \psi_I}{\psi_I} = -\frac{kT}{\psi_I} \log \sqrt{\frac{2\pi kT}{\left(\frac{\partial^2 \psi_I}{\partial N^2}\right)}},$$

was in der Tat von der Ordnung $\frac{\log N}{N}$ ist. Höchstens von dieser Ordnung ist auch der Fehler, der daher rührt, daß man den α-Wert aus (9) mit Verwendung von ψ_{II} statt aus (9′) bestimmt.

Schrödinger, Phys. ZS. l. c., führt die entsprechenden Abschätzungen mittels der komplexen Integrationsmethode von Darwin und Fowler durch. Wir möchten hier aber betonen, daß das von diesen Verfassern benutzte Approximationsverfahren zur Auswertung der komplexen Integrale vom physikalischen Standpunkt aus als eine besondere Weise betrachtet werden kann, den Zusammenhang der mikrokanonischen und der kanonischen Verteilung und der beiden zugehörigen statistischen Definitionsarten der thermodynamischen Zustandsgrößen mathematisch zu umschreiben. Sämtliche mittels dieses Berechnungsverfahrens gewonnenen Resultate lassen sich auch ohne Zuhilfenahme komplexer Integration herleiten durch direkte Anwendung der auf Gibbs zurückgehenden Methode der kanonischen Gesamtheit und ihre naturgemäße Erweiterung auf quantenstatistische Probleme, wo neben der Gesamtenergie des Systems auch die Gesamtzahl der Partikeln analog behandelt werden muß.

Also nach (9), da $\frac{\partial \alpha}{\partial N}$ im allgemeinen nicht verschwindet:

$$N = \sum_s \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-n_s\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}}{\sum_{n_s} e^{-n_s\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}}. \tag{10}$$

Eine andere Form von (9) ergibt sich daraus, daß (wie später noch verifiziert wird) der Quotient Ψ/N, d. h. die freie Energie pro Gasatom, außer von der Temperatur nur von der Zahl N/V der Moleküle pro Volumeneinheit abhängt. Infolgedessen gilt nämlich

$$N\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \Psi - V\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{N,T,V}$$

Da nach der Thermodynamik die Größe $\frac{\partial \Psi}{\partial V}$ mit dem Gasdruck p gemäß

$$p = -\frac{\partial \Psi}{\partial V}$$

zusammenhängt, gilt daher

$$N\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = \Psi + pV,$$

also nach (9)

$$\alpha = -\frac{\Psi + pV}{NkT}. \tag{11}$$

Dies ist die thermodynamische Bedeutung des Parameters α.

Für die Berechnung irgendwelcher statistischer Mittelwerte ist es wichtig, zu bemerken, daß die in (8) auftretende Größe $e^{-\sum_s \left(\alpha n_s + \frac{\varepsilon_s n_s}{kT}\right)} = \prod_s e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)n_s}$ bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor die statistische Wahrscheinlichkeit eines bestimmten mikroskopischen Zustandes angibt[1])

$$W(n_1 \dots n_s \dots) = \text{const} \cdot \prod_s e^{-n_s\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}. \tag{8a}$$

[1]) Vergleichen wir zwei solche mikroskopische Zustände $(n_1 \dots n_s \dots)$ und $(n_1' \dots n_s' \dots)$, für welche die Gesamtzahl der Gasatome (3) und die Gesamtenergie (4) gleich (oder nahezu gleich) sind, so ergeben sie sich auf Grund von (8a) in der Tat als gleichwahrscheinlich, wie zu Beginn dieses Paragraphen vorausgesetzt wurde.

Für die mittlere Energie E des Systems ergibt sich daraus unmittelbar

$$E = \sum_s \frac{\sum_{n_s} n_s \varepsilon_s e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right) n_s}}{\sum_{n_s} e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right) n_s}}. \tag{12}$$

Das gleiche folgt auch aus der thermodynamischen Relation

$$E = \Psi - T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Psi}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\left(\frac{\Psi}{T}\right)$$

gemäß (8), da die zu $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ proportionalen Terme gemäß (10) fortfallen.

Die allgemeinen thermodynamischen Überlegungen dieses Paragraphen gelten sowohl für die Einstein-Bosesche wie für die Fermische Statistik. Die letztere unterscheidet sich von ersterer, wie bereits erwähnt, nur dadurch, daß in allen Formeln n_s, statt wie bei Einstein-Bose alle Werte von 0 bis ∞, nur die Werte 0 und 1 zu durchlaufen hat. Wir führen nun in (8), (10) und (12) die Summation über $n_s = 0$ und 1 aus und ersetzen die Summation über die Eigenschwingungen durch ein Integral über die kinetische Energie mit Benutzung des Ausdrucks (2) für die Dichtigkeit der Eigenschwingungen. Dann ergibt sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von Fermi

$$\frac{\Psi}{kT} + \alpha N = -\sum_s \log\left[1 + e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}\right]$$

$$= -V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{E} \log\left[1 + e^{-\left(\alpha + \frac{E}{kT}\right)}\right] dE, \tag{8'}$$

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}\, dE}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}, \tag{13}$$

$$E = \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}\, dE}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}. \tag{14}$$

Die beiden letzten Relationen unterscheiden sich von den analogen der Einstein-Boseschen Statistik dadurch, daß im Nenner der Summen

oder Integrale nunmehr + 1 statt — 1 steht. Dies zerstört die Analogie des Verhaltens der Gase zur Planckschen Strahlungsformel völlig, bewirkt aber das Auftreten einer endlichen Nullpunktsenergie. Führt man in (13) und (14) $\frac{E}{kT} = x$ als Integrationsvariable ein, so ergibt sich mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} F(\alpha) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\, dx}{e^{\alpha + x} + 1}, \\ G(\alpha) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\, dx}{e^{\alpha + x} + 1}; \qquad \frac{dG}{d\alpha} = -F(\alpha), \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$N = V \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} F(\alpha), \tag{16}$$

$$E = \frac{3}{2} V \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3} G(\alpha) = \frac{3}{2} N k T \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)}. \tag{17}$$

Aus der Tatsache, daß der Quotient $\frac{\psi}{NkT}$ allein von α, d. h. allein vom Argument $VT^{3/2}$ abhängt, kann leicht gefolgert werden, daß die Gleichung

$$pV = \tfrac{2}{3} E \tag{18}$$

stets richtig bleibt.

Diese Zustandsgleichungen des Gases sind von Fermi ausführlich diskutiert worden. Läßt man α von $+\infty$ bis $-\infty$ laufen, so erhält man zunehmende Entartung (abnehmende Temperatur oder zunehmende Dichte). Für sehr großes α gelten nach Fermi für $F(\alpha)$ und $G(\alpha)$ die Entwicklungen

$$\left.\begin{aligned} F(\alpha) &= e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^{3/2}} + \cdots \\ G(\alpha) &= e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^{5/2}} - \cdots \end{aligned}\right\} \alpha \gg 1.$$

Es wird hier demnach in erster Näherung die Zustandsgleichung die klassische und es gilt nach (16) ferner

$$\alpha = \log\left[\frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}\right] + \cdots \tag{19}$$

Dies ist auch im Einklang mit (11) und dem Ausdruck für ψ beim nichtentarteten Gase.

Im anderen Grenzfalle großer Entartung, α negativ und dem Betrage nach sehr groß, gilt nach Fermi für $F(\alpha)$ und $G(\alpha)$ die andere asymptotische Entwicklung

$$F(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(-\alpha)^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \cdots\right], \tag{20}$$

$$G(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}}(-\alpha)^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} + \cdots\right]. \tag{21}$$

Hieraus folgt gemäß (16) und (17) für diesen Grenzfall tiefer Temperatur

$$\alpha = -\left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\frac{N}{V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2\pi m k T} + \cdots = -\frac{1}{8}\left(\frac{6}{\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{mkT} + \cdots, \tag{22}$$

und die Nullpunktsenergie $\frac{E_0}{N}$ pro Atom ergibt sich zu

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \tag{23}$$

wie Fermi gezeigt hat.

Um den Unterschied des Fermischen Gases vom Einstein-Boseschen besonders deutlich zu machen, betrachten wir noch die Schwankungseigenschaften des ersteren. Hierbei ist das ganze Gas als im Kontakt mit einem großen Wärmereservoir konstanter Temperatur zu denken. Und zwar wollen wir zunächst das mittlere Quadrat der Schwankung $\Delta_s = n_s - \overline{n_s}$ der Anzahl der Gasatome einer bestimmten Eigenschwingung s berechnen. Es ist offenbar

$$\overline{\Delta_s^2} = \overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2$$

und wir ermitteln die beiden Terme der rechten Seite einzeln. Die Wahrscheinlichkeit des Wertes n_s (0 oder 1) ist nach dem oben Gesagten proportional zu $e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)n_s}$, also gilt

$$\overline{n_s} = \frac{\sum\limits_{n_s=0,1} n_s e^{-\left(\alpha+\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)n_s}}{\sum\limits_{n_s=0,1} e^{-\left(\alpha+\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)n_s}} = \frac{1}{e^{\alpha+\frac{\varepsilon_s}{kT}}+1},$$

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum\limits_{n_s=0,1} n_s^2 e^{-\left(\alpha+\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)n_s}}{\sum\limits_{n_s=0,1} e^{-\left(\alpha+\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)n_s}} = \frac{1}{e^{\alpha+\frac{\varepsilon_s}{kT}}+1},$$

somit

$$\overline{n_s^2} = \overline{n_s},$$

folglich

$$\overline{\Delta_s^2} = \overline{n_s} - (\overline{n_s})^2. \tag{24}$$

Nun betrachten wir allgemeiner die Schwankungen Δ_z der Anzahl der Gasatome in einer Gruppe von irgendwelchen Z nahe benachbarten Eigenschwingungen, etwa der Atome des am Beginn dieses Paragraphen betrachteten Energiebereiches $(E, E + dE)$. Da, wie aus dem allgemeinen Ausdruck (8a) für die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes unmittelbar hervorgeht, die Schwankungen verschiedener Eigenschwingungen voneinander unabhängig sind, und da wir die Unterschiede der $\overline{n_s}$ für die verschiedenen betrachteten Eigenschwingungen vernachlässigen können, gilt dann weiter für die mittlere Gesamtzahl $\overline{N_z}$ der Moleküle des betrachteten Bereiches

$$\overline{N_z} = Z\,\overline{n_s},$$

und für das mittlere Quadrat ihrer Schwankung $\Delta_z = N_z - \overline{N_z}$

$$\overline{\Delta_z^2} = Z\,\overline{\Delta_s^2}.$$

Einsetzen von (24) für $\overline{\Delta_s^2}$ ergibt demnach

$$\overline{\Delta_z^2} = \overline{N_z} - \frac{(\overline{N_z})^2}{Z}$$

oder

$$\overline{\left(\frac{\Delta_z}{N_z}\right)^2} = \frac{1}{\overline{N_z}} - \frac{1}{Z}. \tag{24a}$$

Einstein fand dagegen, daß in seiner Statistik dieses Schwankungsquadrat gegeben ist durch

$$\overline{\left(\frac{\Delta_z}{N_z}\right)^2} = \frac{1}{\overline{N_z}} + \frac{1}{Z}.$$

In beiden Formeln entspricht das erste Glied den Schwankungen des klassischen idealen Gases, wie es bei voneinander statistisch unabhängigen Gasmolekülen allein vorhanden wäre. Bei Einstein entspricht ferner das zweite Glied den Interferenzschwankungen des de Broglieschen Wellenfeldes und ist dort analog dem entsprechenden Glied in der Schwankung der Energiedichte der schwarzen Strahlung. Auffallend ist nun, daß dieses Glied beim Fermischen Gas mit dem negativen Vorzeichen auftritt: Die Schwankung des Fermischen Gases ist kleiner als die des klassischen idealen Gases gleicher Dichte. Insbesondere verschwindet beim absoluten Nullpunkt die Schwankung trotz nichtverschwindender Dichte $\overline{N_z}$, da dann $\overline{N_z} = Z$ wird.

Vielleicht wird dieses Verhalten durch Annahme von Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen de Broglieschen Eigen-

schwingungen zu deuten sein, und so einen Fingerzeig geben für eine künftige physikalische Erklärung der Grundannahme der Fermischen Statistik und damit auch der „Äquivalenzregel".

§ 4. Die Gasstatistik für Atome mit Drehimpuls. Wir wollen nun die Betrachtungen des vorigen Paragraphen für den Fall verallgemeinern, daß die Atome des betrachteten Gases Drehimpuls besitzen. Es ist in diesem Falle für die Durchführung der statistischen Überlegung bequem, von vornherein ein äußeres achsensymmetrisches Kraftfeld (z. B. Magnetfeld) angelegt zu denken, das eine Abhängigkeit der Energie der Gasatome von der Orientierung ihrer Achsen zu diesem Kraftfeld und damit auch eine Richtungsquantelung hervorruft. Die Quantenzahl m, welche die Drehimpulskomponente des Atoms parallel zum äußeren Feld bestimmt, wird dann nur gewisse diskrete (halb- oder ganzzahlige) Werte annehmen, die durch $-j \leqq m \leqq +j$ gegeben sind, wenn j die Gesamtimpulsquantenzahl des Atoms ist. Ihre Anzahl, das statistische Gewicht des Atoms, beträgt $G = 2j + 1$. Die zu einem bestimmten Wert von m gehörige Energie des (ruhenden) Atoms im äußeren Kraftfeld wird mit ε_m bezeichnet.

Wie bereits in § 2 hervorgehoben wurde, ist die sinngemäße Erweiterung der Äquivalenzregel und der Fermischen Statistik für diesen Fall die, daß zwei Atome mit verschiedenem m wohl in der gleichen Zelle des Translationsphasenraumes liegen können, zwei Atome mit gleichem m aber nicht. In der Sprache der Eigenschwingungen bedeutet dies, daß wir jedem Wert von m besondere Eigenschwingungen zuordnen müssen. Zu einer bestimmten stationär möglichen Wellenlänge λ_s und zugeordneten Translationsenergie $\varepsilon_s = \frac{1}{2m_0}\left(\frac{h}{\lambda_s}\right)^2$ des Atoms gibt es jetzt G verschiedene Eigenschwingungen, den verschiedenen Werten von m entsprechend (mit etwas verschiedenen Schwingungszahlen, die gegeben sind durch $h\nu_{s,m} = m_0c^2 + \varepsilon_s + \varepsilon_m$). Sind $n_{s,m}$ Atome mit der kinetischen Energie ε_s und der Orientierungsquantenzahl m vorhanden, so sagen wir, der Freiheitsgrad (s, m) schwingt mit der Energie $n_{s,m}(\varepsilon_s + \varepsilon_m)$. Wir werden dann also voraussetzen, daß die Zahlen $n_{s,m}$ nur die Werte 0 und 1 annehmen können, und daß alle Mikrozustände, die den verschiedenen (nur diese Ziffern enthaltenden) Zahlenfolgen $n_{s,m}$ (bei gegebener Gesamtzahl der Atome und Gesamtenergie) entsprechen, gleichwahrscheinlich sind. Die Maximalzahl $n_s = \sum_{m=-j}^{+j} n_{s,m}$ der Atome in einer Zelle des Phasenraumes der Translationsbewegung ist also jetzt gleich G,

und wenn diese Maximalzahl erreicht ist, verschwindet notwendig das resultierende Impulsmoment dieser G Atome.

Die Überlegungen des vorigen Paragraphen lassen sich nun genau übertragen, die Relationen (9) und (11) bleiben bestehen und an Stelle von (8'), (13) und (14) tritt:

$$\frac{\Psi}{kT} + \alpha N = -\sum_s \sum_m \log\left[1 + e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}\right)}\right]$$

$$= -V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sum_{m=-j}^{+j} \int_0^\infty \sqrt{E} \log\left[1 + e^{-\left(\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}\right)}\right] dE. \quad (25)$$

$$N = \sum_s \sum_m \frac{1}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sum_m \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}\, dE}{e^{\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}} + 1}. \quad (26)$$

$$E = \sum_s \sum_m \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sum_m \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}(E + \varepsilon_m)\, dE}{e^{\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}} + 1}. \quad (27)$$

Im folgenden Paragraphen werden wir diese Relationen auf die Magnetisierung eines entarteten Gases anwenden, doch wollen wir hier zunächst den Grenzfall eines verschwindenden äußeren Feldes ins Auge fassen. Es wird dann $\varepsilon_m = 0$, und die Summation über m bewirkt einfach eine Multiplikation des Einzelpostens mit G. Vergleichen wir dann Ψ, N und E bei gleichem V und T und zunächst auch bei gleichem α mit den entsprechenden Ausdrücken für das Gas mit Atomen ohne Drehimpuls, so sehen wir, daß alle diese Ausdrücke sich mit G multiplizieren (dasselbe wird dann auch vom Druck p gelten). Unter Elimination von α können wir dies auch so aussprechen: sind

$$\Psi = N F_0\left(\frac{N}{V}, T\right), \quad E = N f_0\left(\frac{N}{V}, T\right), \quad p = p_0\left(\frac{N}{V}, T\right)$$

freie Energie, Energie und Druck des (entarteten) Gases mit Atomen ohne Drehimpuls, so sind diese Zustandsgrößen für das Gas mit Atomen mit Drehimpuls und Gewicht G gegeben durch

$$\Psi = N F_0\left(\frac{1}{G}\frac{N}{V}, T\right), \quad E = N f_0\left(\frac{1}{G}\frac{N}{V}, T\right), \quad p = G p_0\left(\frac{1}{G}\frac{N}{V}, T\right). \quad (28)$$

Das Verhalten des letztgenannten Gases ist also dasselbe, wie wenn es ein Gemisch von G verschiedenen und statistisch unabhängigen Teilgasen ohne Atomdrehimpuls von unter-

einander gleicher Dichte (und gleichem Molekulargewicht) wäre. Dieses Resultat scheint durchaus der Natur der Sache zu entsprechen und dürfte, unabhängig davon, ob man sich für die Fermische oder für die Einstein-Bosesche Statistik entscheidet, Geltung beanspruchen. Es ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß bereits bei beliebig schwachen äußeren Kraftfeldern semipermeable Wände existieren, welche die Atome mit verschiedenen m-Werten zu trennen gestatten, und daß Gleichgewicht auf beiden Seiten der nur für Atome mit bestimmtem m durchlässigen Wand besteht, wenn der Partialdruck dieser Atome auf beiden Seiten derselbe ist, unabhängig davon, ob auf einer Seite noch anders orientierte Atome vorhanden sind oder nicht.

Eine merkwürdige Folge hiervon ist gemäß (28) die, daß in einem Gebiet, wo infolge der Entartung bei konstanter Temperatur nicht mehr Linearität des Druckes mit der Dichte gilt, der Wert des Gasdruckes bei gegebener Dichte und Temperatur des Gases wesentlich vom absoluten Werte des statistischen Gewichtes G der Atome abhängt. Es entsteht z. B. die Frage, ob bei Vorhandensein eines Drehimpulses des Kernes dessen verschiedene Orientierungen ebenfalls in G mit einbezogen werden müssen oder nicht [1]).

Im Sinne unserer statistischen Grundvoraussetzung bedeutet dies: Können zwei Atome, deren resultierender Drehimpuls der äußeren Elektronenhülle gleichorientiert, deren Kernimpulsmoment aber verschieden orientiert ist, sich in derselben Zelle des Phasenraumes der Translationsbewegung befinden oder nicht? Im ersteren Falle sind in (28) die Lagen der Kernimpulse im Werte von G mit einzubeziehen, im zweiten Falle nicht. Für diese Frage dürfte es wohl wesentlich auf die Größe des Unterschiedes der Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen bei verschiedener Orientierung der Kernimpulse gegeneinander ankommen. Es gibt aber zwei Möglichkeiten: Entweder nur die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht sich einstellt, hängt von dieser Größe ab, und wenn man hinreichend lange wartet, wird sich stets derjenige Gleichgewichtsdruck einstellen, der der vollen Mitberücksichtigung der Anzahl der Orientierungen des Kernes im G-Wert in (28) entspricht. Oder auch der schließlich erreichte Gleichgewichtsdruck geht bei allmählicher Zunahme des genannten Kräfteunterschieds stetig über von demjenigen Wert, der sich gemäß (28) durch Einsetzen des Gewichts G der äußeren

[1]) Vgl. hierzu A. Einstein, Berl. Ber., l. c., wo im Falle der Gemische verschiedener Gase auf ähnliche Schwierigkeiten hingewiesen wird.

Elektronenhülle allein berechnet, zu dem obengenannten Werte. Theoretisch dürfte sich zwischen diesen beiden Möglichkeiten erst entscheiden lassen, wenn uns eine physikalische Begründung der „Äquivalenzregel" und damit auch der Fermischen und unserer Statistik bekannt sein wird.

§ 5. **Magnetisierung eines entarteten einatomigen paramagnetischen Gases. Anwendung auf Metalle.** Für den Fall der Magnetisierung eines Gases haben wir für die Energie ε_m des Atoms zum äußeren Magnetfeld der Stärke H speziell zu setzen:

$$\varepsilon_m = - m g \mu_0 H, \tag{29}$$

wenn g der Landésche Faktor und $\mu_0 = \frac{e h}{4 \pi m_0 c}$ ein Bohrsches Magneton ist. Für die Summation über alle m von $-j$ bis $+j$ gilt

$$\left.\begin{aligned} \sum_{m=-j}^{+j} \varepsilon_m &= 0, \\ \sum_{m=-j}^{+j} (\varepsilon_m)^2 &= G \tfrac{1}{3} \mu^2 H^2, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

wenn $G = 2j + 1$ das statistische Gewicht und μ ein effektives magnetisches Moment bedeuten, das gegeben ist durch

$$\mu = \sqrt{j(j+1)}\, g \mu_0. \tag{31}$$

Nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen ist die Gesamtzahl N_m der Atome mit einer bestimmten Orientierung ihrer Achse zum Felde gegeben durch

$$N_m = V \frac{2\pi (2 m_0)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}\, dE}{e^{\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}} + 1} = V \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} F\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}\right), \tag{32}$$

wenn $F(\alpha)$ die in (15) definierte Funktion ist. Der Beitrag jedes dieser Atome zur Komponente des magnetischen Moments des Gases in der Richtung der Feldstärke, multipliziert mit deren Betrag H, ist gleich ε_m; also gilt für die gesamte Magnetisierung M des Gases [1]):

$$M H = - \sum_{m=-j}^{+j} N_m \varepsilon_m = - V \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{m=-j}^{+j} \varepsilon_m F\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}\right), \tag{33}$$

[1]) Berechnet man zuerst die freie Energie Ψ des magnetisierten Gases gemäß (25) und bestimmt sodann die Magnetisierung aus der thermodynamischen Relation $M = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial H}\right)_{N, T, V}$, so ergibt sich Übereinstimmung mit (33). Dagegen ist der Energieunterschied des Gases bei der Feldstärke H und bei der Feldstärke 0 und gleicher Temperatur im allgemeinen nicht mehr gleich $-(MH)$.

und α ist zu bestimmen aus der Relation

$$N = \sum_{m=-j}^{+j} N_m = V \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} \sum_{m=-j}^{+j} F\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \tag{34}$$

Bei den praktisch vorkommenden Feldstärken H kann stets $F\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}\right)$ nach Potenzen von H (d. h. von ε_m) entwickelt werden, und es genügt, mit dem ersten Gliede abzubrechen. Aus (34) entnimmt man dann zunächst mit Rücksicht auf (30), daß sich bei gegebenem N der Wert von α von dem gemäß

$$N = G\, V \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} F(\alpha) \tag{34'}$$

berechneten, bei der Feldstärke Null geltenden, nur um Größen der Ordnung H^2 unterscheidet. Dies kann bei der Ermittlung von M aus (33) vernachlässigt werden, und man erhält in erster Näherung

$$MH = -V \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{kT} F'(\alpha) \sum_{m=-j}^{+j} \varepsilon_m^2,$$

also mit Rücksicht auf (30):

$$M = -G\, V \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{3} \frac{\mu^2 H}{kT} F'(\alpha) = N \frac{1}{3} \frac{\mu^2 H}{kT} \frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)} \tag{35}$$

und für die Suszeptibilität χ (Magnetisierung pro Volumeneinheit und bei Feldstärke 1):

$$\chi = -G \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} F'(\alpha) = \frac{N}{V} \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)}. \tag{35'}$$

Da gemäß § 3 für hohe Temperaturen $F(\alpha) = e^{-\alpha}$, also $\frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)} = 1$ gilt, führen (35) und (35') in diesem Gebiet wieder auf das Curiesche Gesetz, wie es sein muß. Im anderen Grenzfall des absoluten Nullpunkts erhält man aus (20) und (22) [vgl. auch (28)], wenn $n = \frac{N}{V}$ die Zahl der Atome pro Volumeneinheit bedeutet:

$$\frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)} = \frac{3}{2} \frac{1}{(-\alpha)} = 12 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} \frac{m_0 kT}{h^2 (n/G)^{2/3}}.$$

Also wird hier

$$\chi_0 = 4 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} G^{2/3} \frac{\mu^2 n^{1/3} m_0}{h^2} \quad (\text{für } T = 0), \tag{36}$$

oder mit Einführung der Nullpunktsenergie $\varepsilon_0 = \frac{E_0}{N}$ pro Atom (und bei Feldstärke Null) wegen (23):

$$\varepsilon_0 = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\frac{n}{G}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m_0},$$

$$\chi_0 = \frac{3}{10}\frac{n\mu^2}{\varepsilon_0} \tag{36'}$$

Das heißt, es erfolgt beim absoluten Nullpunkt keine Sättigung, sondern die Suszeptibilität behält einen endlichen Restwert.

Wie bereits in § 2 angegeben, wollen wir nun als provisorisches Modell die Leitungselektronen im Metall, die wir mit den Valenzelektronen identifizieren, als ideales Gas behandeln. Wie man leicht nachrechnet, ist dieses bei der tatsächlich vorkommenden Dichte dieser Elektronen stets als völlig entartet anzusehen, und man kann die Formel (36) anwenden. Wenn der Atomrest, der von den übrigen Elektronen des Atoms zusammen mit dem positiven Kerne gebildet wird, eine abgeschlossene Schale bildet, wird dieser keinen Paramagnetismus ergeben. Dagegen wird von dem gemäß (36) berechneten Teile der Suszeptibilität stets noch der vom diamagnetischen Induktionseffekt sowohl des Atomrestes wie der Leitungselektronen herrührende Teil zu subtrahieren sein. Nehmen wir als Beispiel die Alkalimetalle. Dann ist im Ausdruck (31) für μ zu setzen:

$$j = {}^1/_2,\ g = 2,\quad \text{also } G = 2,\quad \mu = \sqrt{3}\,\mu_0,\quad \mu_0 = 0{,}921 \cdot 10^{-20},$$

m_0 gleich der Elektronenmasse $9{,}02 \cdot 10^{-28}$, und n ist der Anzahl der Metallatome pro Volumeneinheit gleichzusetzen. Wird n in cm^{-3} gemessen, so ergibt sich aus (36) zunächst

$$\chi_0 = n^{1/3}\, 2{,}209 \cdot 10^{-14}.$$

Bei Durchlaufen der Reihe der Alkalimetalle in der Reihenfolge wachsender Atomnummern von Na bis Cs nimmt $n^{1/3}$ von etwa $3 \cdot 10^7\ cm^{-1}$ bis $2 \cdot 10^7\ cm^{-1}$ ab. Es ergeben sich schließlich die folgenden theoretischen Werte für χ_0, die mit den darunterstehenden beobachteten zu vergleichen sind:

	Na	K	Rb	Cs
$(\chi_0)_{ber.}$	$= (6{,}57;$	$5{,}2;$	$4{,}88;$	$4{,}54) \cdot 10^{-7},$
$(\chi_0)_{beob.}$	$= (5{,}8\ ;$	$5{,}1;$	$0{,}6\ ;$	$-0{,}5\ ) \cdot 10^{-7}$ [1]).

[1]) Die beobachteten Werte der Suszeptibilitäten und die Werte der Dichten, die zur Bestimmung von $n^{1/3}$ benutzt sind, wurden aus Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, entnommen. Vgl. ferner W. Sucksmith, Phil. Mag. (7) 2, 21, 1926, wo insbesondere der Verlauf der Suszeptibilität beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand der Alkalimetalle untersucht wird.

Dazu ist zunächst zu bemerken, daß die gemäß (36) berechneten Werte von χ_0 ebenso wie die beobachteten wesentlich kleiner sind, als sie bei Anwendung der Langevinschen Formel und Annahme von einem Magneton pro Elektron berechnet würden; zweitens, daß die Größenordnung der berechneten Werte durchaus vergleichbar ist mit dem Betrag, der für den diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität zu erwarten ist. Es entspricht daher auch den theoretischen Erwartungen, daß die beobachteten Werte kleiner sein müssen als die berechneten. Da ferner der diamagnetische Anteil seinem Betrag nach mit dem Atomquerschnitt, also mit der Atomnummer wächst, wirkt er ebenfalls im Sinne einer Abnahme des Gesamtwertes der Suszeptibilität mit der Atomnummer, und man sieht in der Tat, daß beim Cs der diamagnetische Anteil den paramagnetischen bereits überwiegt.

Mehr als Übereinstimmung in der Größenordnung ist bei dem provisorischen Charakter des idealen Gasmodells für die Leitungselektronen im Metall nicht zu erwarten. Insbesondere wird es für eine Theorie des allmählichen Übergangs der Suszeptibilität beim Schmelzen und Verdampfen des Metalls in den nach dem Curieschen Gesetz (Unabhängigkeit der Na-Atome voneinander) berechneten Wert erforderlich sein, die auf die Valenzelektronen wirkenden Kräfte wesentlich zu berücksichtigen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen.

I. Geometrische Grundlagen.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1926.)

Der Vorgang einfacher und doppelter Gleitung von Aluminiumkristallen wird rechnerisch verfolgt. Die gemessenen technologischen Größen: Zugspannung und Abmessungsänderungen werden auf die physikalisch als maßgebend anzusehenden Größen: Schubspannung auf der Gleitfläche in der Gleitrichtung und kristallographische Abgleitung zurückgeführt. Als kristallographische Abgleitung wird dabei die gegenseitige Verschiebung zweier Gleitflächen im Abstand 1 eingeführt. Bei doppelter Gleitung auf gleichberechtigten Gleitsystemen hängt die Dehnung mit der Orientierungsänderung in der gleichen Weise zusammen, als ob die Winkelhalbierende der beiden Gleitrichtungen resultierende Gleitrichtung wäre. Mit Hilfe der aus dem Deformationstensor für einfache und doppelte Gleitung abgeleiteten Beziehungen werden Schablonen für graphische Umrechnung entworfen, die für alle Metalle mit gleichem Gleitmechanismus, also für alle Metalle mit regulärflächenzentriertem Gitter gültig sind. Zur Errechnung der Querschnittsabmessungen gedehnter zylindrischer Stäbe wird eine Gleichung angegeben.

Aus den Versuchen von Taylor, Elam und ihren Mitarbeitern [1]) ist das Verhalten von Aluminiumkristallen beim homogenen einachsigen Spannungszustand bekannt. Ein solcher liegt beim Zugversuch vor Beginn der örtlichen Einschnürung und beim Druckversuch bei Schmierung der Druckflächen vor. Der Kristall verformt sich hierbei durch Gleiten an einer {111}-Fläche in einer [110]-Richtung. Und zwar wird diejenige Kombination von Gleitflächen und Gleitrichtungen wirksam, für die die Komponente der Schubspannung in der betreffenden Gleitfläche nach der Gleitrichtung den größten Wert annimmt. Falls der Kristall in eine solche Lage kommt, daß zwei Gleitflächen und Richtungen in diesen Flächen symmetrisch zur Zugrichtung liegen, falls also für beide die wirksame Schubspannungskomponente den größtmöglichen Wert erlangt, so tritt doppelte Gleitung ein.

Nach diesen Versuchen hat man es offenbar mit einer „kristallgeometrischen Lagenänderung [2])“ zu tun. Einer Berechnung kann also

---

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 643—667, 1923; (A) **108**, 28—51, 1925. G. J. Taylor und W. S. Farren, ebenda (A) **111**, 529—551, 1926.

[2]) E. Schiebold, ZS. f. Metallkde. **16**, 417—425, 462—481, 1924.

folgende Vorstellung zugrunde gelegt werden: Der Kristall gleitet in kristallographischen Richtungen und Flächen. Die Abstände wirksamer Gleitflächen sind klein gegenüber den äußeren Abmessungen des Kristalls. Das Gleiten erfolgt in kleinen Stufen, derart, daß die Raumgitterpunkte immer wieder von (anderen) Atomen besetzt sind. Ferner wird vorausgesetzt, daß das Volumen erhalten bleibt. Der Vorgang darf dann makroskopisch als räumlich und zeitlich stetig betrachtet werden und kann mit einfachen rechnerischen Hilfsmitteln erfaßt werden.

A. Kinematik des einfachen Gleitens. Legt man in den Kristall ein Koordinatensystem, derart, daß seine Achsen immer die gleiche Lage zu den Kristallachsen haben, so wird durch die Deformation dieses Koordinatensystem eine Drehung gegenüber der Zugrichtung erfahren

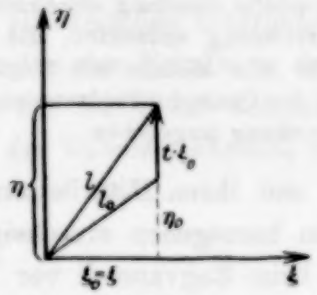


Fig. 1.
Zur Ableitung der Gleichungen für einfache Gleitung. (Schematische Darstellung in der ξ-η-Ebene.)

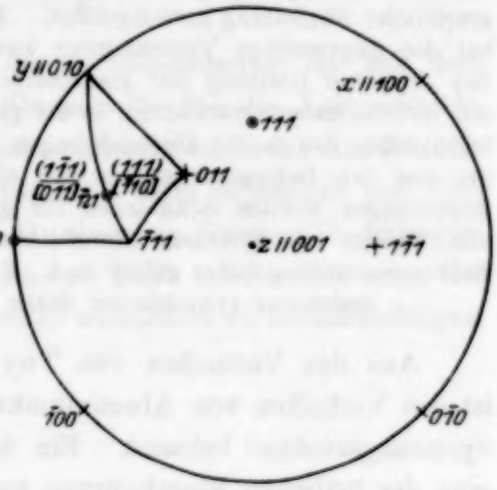


Fig. 2.
Gleitsysteme und Koordinatensystem zur Ableitung der Gleichungen für doppelte Gleitung.

und die materiellen Punkte werden ihren Ort im Koordinatensystem ändern. Die Drehung kann man auch umgekehrt als eine Drehung der Zugrichtung gegen das Koordinatensystem auffassen [1]). Verbindet man eine „Polkugel" fest mit dem Koordinatensystem, so kann man die Bewegung des Durchstoßpunktes der Zugrichtung bzw. der Achse des Zerreißstabes gegenüber den Kristall- und Koordinatenachsen durch stereographische Projektion der Lagenkugel veranschaulichen.

Im kubischen System sind alle möglichen Lagen des Zerreißstabes durch die Punkte eines sphärischen Dreiecks mit drei benachbarten Eckpunkten je eines Flächenpols von {100}, {110}, {111} gegeben (vgl. Fig. 2). Nach den Berechnungen von Taylor und Elam tritt inner-

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam, a. a. O. H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. 12, 58—116, 1922.

halb eines solchen Dreiecks die gleiche Kombination Gleitrichtung und Gleitfläche in Wirksamkeit.

Für die Untersuchung des einfachen Gleitvorganges legen wir ein Koordinatensystem so, daß die ξ-Achse parallel zur Gleitflächennormale, die η-Achse parallel zur Gleitrichtung und die ζ-Achse senkrecht zu beiden verläuft. Sind ξ_0, η_0, ζ_0 die Koordinaten eines materiellen Punktes vor der Verformung und ξ, η, ξ nach der Verformung, so entnehmen wir Fig. 1 sofort die drei Transformationsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \xi_0, \\ \eta &= t\,\xi_0 + \eta_0, \\ \zeta &= \zeta_0. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dabei hat die „Abgleitung" t die physikalische Bedeutung der gegenseitigen Verschiebung zweier Gleitflächen vom Abstand 1. Legen wir den Zerreißstab mit einem Ende stets in den Anfangspunkt des Koordinatensystems, mit dem anderen Ende nach $\{\xi_0\,\eta_0\,\zeta_0\}$ bzw. $\{\xi\,\eta\,\zeta\}$ und bezeichnen mit l_0 bzw. l seine Länge, mit f_0 bzw. f seinen Querschnitt und mit φ_0, ϱ_0, ψ_0 bzw. φ, ϱ, ψ seine Richtungswinkel vor bzw. nach der Verformung, so gehen die Gleichungen (1) über in:

$$l\cos\varphi = l_0\cos\varphi_0, \tag{2}$$

$$l\cos\varrho = t\,.\,l_0\cos\varphi_0 + l_0\cos\varrho_0 \tag{3}$$

$$l\cos\psi = l_0\cos\psi_0, \tag{4}$$

(2) und (4) ergeben quadriert und addiert:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin\varrho_0}{\sin\varrho} = \frac{f_0}{f}\ ^{1}). \tag{5}$$

Aus (2) und (5) folgt

$$\frac{\sin\varrho}{\cos\varphi} = \frac{\sin\varrho_0}{\cos\varphi_0} = \text{const}, \tag{6}$$

das ist, gleichbedeutend mit der aus (1) folgenden, in Koordinaten ausgedrückten Beziehung:

$$\frac{\xi}{\zeta} = \frac{\xi_0}{\zeta_0} = \text{const}, \tag{6 a}$$

d. h. der Stab bewegt sich immer in der durch Anfangslage und Gleitrichtung (d. i. η-Achse) bestimmten Ebene (auf der Polkugel, Fig. 2, also auf einem Großkreis durch die Gleitrichtung und die Stabachse).

---

[1]) $\frac{l}{l_0} = \frac{f_0}{f}$ folgt aus der Erhaltung des Volumens.

Ferner ergibt sich in Abhängigkeit von Anfangs- und Endlage die Abgleitung aus (3) und (5) zu:

$$t = \frac{\sin \varrho_0}{\cos \varphi_0} (\operatorname{ctg} \varrho - \operatorname{ctg} \varrho_0) \tag{7}$$

oder mit Berücksichtigung von (6)

$$t = \frac{\cos \varrho}{\cos \varphi} - \frac{\cos \varrho_0}{\cos \varphi_0}. \tag{7a}$$

Die durch die Gleichungen (5) und (6) bzw. (6a) ausgedrückten Ergebnisse sind bereits in den grundlegenden Arbeiten von Mark, Polanyi und Schmid [1]), sowie von Taylor und Elam [1]) auf anderem Wege abgeleitet.

B. Doppelte Gleitung. Bei Lagen der Stabachse auf einer Grenze 111 — 100 zweier sphärischer Dreiecke 111, 110, 100 sind zwei Gleitbewegungen gleichberechtigt, was zu „doppelter Gleitung" führt. Zur Betrachtung der doppelten Gleitung nehmen wir beispielsweise an (Fig. 2), daß der Durchstoßpunkt der Stabachse auf der Grenzlinie 111 — 010 der gezeichneten beiden Dreiecke liegt, so daß die beiden wirksamen Kombinationen Gleitfläche, Gleitrichtung $\frac{(1\bar{1}1)}{[011]}$ und $\frac{(111)}{[\bar{1}10]}$ sind. Für beide einfache Gleitungen gelten Gleichungen entsprechend (1) in verschiedenen Koordinatensystemen. Wir transformieren beide auf ein Koordinatensystem, dessen Achsen x, y, z parallel den Würfelachsen [100], [010], [001] liegen. Damit lauten die Gleichungen für die Gleitung nach $\frac{(1\bar{1}1)}{[0\bar{1}1]}$:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_0, \\ y &= y_0 + \frac{t_1}{\sqrt{6}} (x_0 - y_0 + z_0), \\ z &= z_0 - \frac{t_1}{\sqrt{6}} (x_0 - y_0 + z_0), \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

und für die Gleichung nach $\frac{(111)}{[\bar{1}10]}$:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_0 - \frac{t_2}{\sqrt{6}} (x_0 + y_0 + z_0), \\ y &= y_0 + \frac{t_2}{\sqrt{6}} (x_0 + y_0 + z_0), \\ z &= z_0. \end{aligned}\right\} \tag{8b}$$

[1]) a. a. O.

Es ist anzunehmen, daß bei der doppelten Gleitung ein Punkt $\{x_0, y_0, z_0\}$ gleichzeitig, d. h. ohne bevorzugte Reihenfolge, die Transformationen (8a) und (8b) durchmacht. Dem können wir aber nur entsprechen, wenn wir auf einmal nur sehr kleine Abgleitungen dt_1 und dt_2 zulassen. Dann unterscheiden sich auch die Anfangs- und Endkoordinaten nur um kleine Beträge dx, dy und dz, und es ergeben sich als Transformationsgleichungen für eine sehr kleine Gleitung dt_1 plus einer sehr kleinen Gleitung dt_2 die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} dx &= -\frac{dt_2}{\sqrt{6}} \cdot (x + y + z), \\ dy &= \frac{dt_2}{\sqrt{6}} \cdot (x + y + z) + \frac{dt_1}{\sqrt{6}} (x - y + z), \\ dz &= \frac{dt_1}{\sqrt{6}} \cdot (x - y + z). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die endliche Gleitung setzt sich zusammen aus einer Reihe derartiger Transformationen, durchgeführt an den laufenden Koordinaten des Punktes. Daher ist der Index 0 in Gleichung (9) fortgelassen. Nun ist zu berücksichtigen, daß doppelte Gleitung nur auf der Linie $\bar{1}11 - 010$ (Fig. 2) eintritt[1]), d. h. wenn sich die Stabachse in der (101)-Ebene bewegt. Deren Gleichung lautet:

$$x + z = 0. \tag{10}$$

Da die Stabachse bei der doppelten Gleitung in dieser Ebene bleiben soll, muß auch gelten:

$$x + dx + z + dz = 0. \tag{11}$$

Wenn wir die erste und letzte Gleichung (9) addieren, sowie (10) und (11) benutzen, so folgt daraus:

$$dt_1 + dt_2 = 0, \tag{12}$$

d. h. die beiden Abgleitungen müssen, vom Vorzeichen abgesehen, gleich groß sein.

Mit (10) und (12) gehen dann die Gleichungen (9) über in:

$$dx = -\frac{dt}{\sqrt{6}} \cdot y, \tag{13}$$

$$dy = +\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot dt \cdot y, \tag{14}$$

$$dz = -dx. \tag{15}$$

[1]) Die von Taylor und Elam beobachteten Abweichungen sind nicht berücksichtigt.

Gleichung (14) können wir ohne weiteres integrieren. Berücksichtigen wir, daß dt nur die Abgleitung nach einer Richtung ist, so wird die Gesamtabgleitung t^* nach beiden Gleitrichtungen:

$$t^* = 2\int dt = \sqrt{6}\, ln\, \frac{y}{y_0} = \sqrt{6}\, ln \left(\frac{l}{l_0} \cdot \frac{\cos\beta}{\cos\beta_0}\right)^{1)}, \tag{16}$$

dabei ist β der Winkel zwischen Stabachse und y-Achse = [010]. Damit ist die Abgleitung auf die Dehnung und die Orientierung zurückgeführt.

Nach (10) wird die Stablänge:

$$l^2 = 2x^2 + y^2, \tag{17}$$

und

$$l\,dl = 2x\,dx + y\,dy.$$

Nach (13) und (14) ist $dx = -\frac{1}{2}dy$. Wir dividieren ferner durch l^2 und haben:

$$\frac{dl}{l} = \left(-\frac{x}{l} + \frac{y}{l}\right)\frac{dy}{l} = \left(-\frac{x}{l} + \frac{y}{l}\right)\left[d\left(\frac{y}{l}\right) + \frac{y}{l}\,\frac{dl}{l}\right].$$

α, β, γ bezeichnen die Richtungskosinusse der Stabachse gegen die Würfelachse, zwischen denen nach (17) gilt:

$$2\cos^2\alpha + \cos^2\beta = 1.$$

Nach Umformung wird damit schließlich:

$$\frac{dl}{l} = \frac{\sin\beta\left(\cos\beta - \dfrac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\right)}{\left(\cos\beta - \dfrac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\right)\cos\beta - 1} \cdot d\beta.$$

Wir setzen:

$$\beta + \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\sqrt{2}} = \beta + 35^0\,16' = \varepsilon. \tag{18}$$

Damit wird nach einiger Umformung:

$$\frac{dl}{l} = -\operatorname{ctg}\varepsilon\, d\varepsilon = -\operatorname{ctg}(\beta + 35^0\,16')\, d\beta, \tag{19}$$

oder integriert:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin\varepsilon_0}{\sin\varepsilon} = \frac{\sin(\beta_0 + 35^0\,16')}{\sin(\beta + 35^0\,16')}. \tag{20}$$

Da $35^0\,16'$ der Winkel zwischen [010] und [$\bar{1}$21] ist, so stellt ε den Winkel zwischen Stabachse und [$\bar{1}$21]-Richtung dar. Da für $\varepsilon = 0$ l/l_0 unendlich groß wird und damit auch nach Gleichung (16) t^*, so stellt [$\bar{1}$21] die Endlage dar, der sich die Stabachse bei der doppelten Gleitung

[1]) Diese Gleichung erinnert auffallend an den von P. Ludwik (Elemente der Technologischen Mechanik, Berlin 1908) abgeleiteten Zusammenhang zwischen „spezifischer Schiebung" und „effektiver Dehnung".

allmählich nähert[1]). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Taylor und Elam[2]).

Aus (20) und (16) folgt die Abgleitung als reine Winkelfunktion:

$$t^* = \sqrt{6} \ln \frac{1 + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \varepsilon}{1 + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \varepsilon_0}.$$

Da Zähler und Nenner für negative Werte von ε negativ werden, aber immer beide zugleich entweder positiv oder negativ sind, so kann der Ausdruck auch in folgender Form geschrieben werden:

$$t^* = \sqrt{6} \ln |1 + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \varepsilon| - \sqrt{6} \ln |1 + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \varepsilon_0|. \tag{21}$$

Weiter brauchen wir noch das Verhältnis zwischen Längenänderung und Abgleitung. Aus (17) und (14) folgt:

$$\frac{dl}{l} = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta + \cos \beta\right) \cos \beta \sqrt{\frac{2}{3}}\, dt,$$

was nach einigen Umformungen führt zu:

$$\frac{dl}{l} = \left[\frac{1}{2} \cos (2\varepsilon - 35^0\,16') + \frac{1}{\sqrt{6}}\right] dt$$

oder, da $dt = \frac{1}{2} dt^*$,

$$\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*} = \frac{1}{4}\left[\cos (2\varepsilon - 35^0\,16') + \sqrt{\frac{2}{3}}\right]. \tag{22}$$

C. Herstellung von Umrechnungsschablonen bei einfacher und doppelter Gleitung. Die abgeleiteten Formeln geben uns die Möglichkeit, die Beziehungen zwischen der Orientierungsänderung des Kristalls, der Dehnung (bzw. Querschnittsänderung) und der Abgleitung rechnerisch zu verfolgen. Zur Vereinfachung der Rechenarbeit wurden einige Schablonen in stereographischer Projektion[3]) konstruiert.

a) Einfache Gleitung. Wie bereits erwähnt, lassen sich alle möglichen Kristallorientierungen durch Ausstoßpunkte der Stabachse auf

[1]) $[\bar{1}21]$ gibt in diesem Falle die Richtung der resultierenden Gleitbewegung an. Es läßt sich leicht zeigen, daß unter den gleichen Voraussetzungen eine zu Gl. (20) analoge Beziehung für jede Zusammensetzung zweier einfacher Gleitungen zu doppelter Gleitung gilt.

[2]) a. a. O.

[3]) Um die notwendige Genauigkeit zu gewährleisten, wurde ein stereographisches Netz von 50 cm Durchmesser entworfen (vgl. H. E. Boeke, Die Anwendung der stereographischen Projektion. Berlin, Bornträger, 1911). Herrn P. Möller sind wir für die Zeichnung des Netzes und Unterstützung bei der Herstellung der Schablonen zu Dank verpflichtet. Die Reproduktionen sind auf die Größe des üblichen „Wulffschen Netzes" (C. Schweizbachsche Verlagsbuchhandlung Stuttgart) verkleinert.

der Polkugel innerhalb des Dreiecks 010, $\bar{1}10$, $\bar{1}11$ darstellen. Als Gleitfläche wird dabei die $(1\bar{1}1)$-Ebene, als Gleitrichtung die [011]-Richtung wirksam (vgl. Fig. 2). Beim Zugversuch ändert der Kristall nach Gleichung (6 a) seine Orientierung in der Weise, daß der Durchstoßpunkt der Stabachse sich auf einem Großkreis durch Anfangslage und Gleitrichtung bewegt.

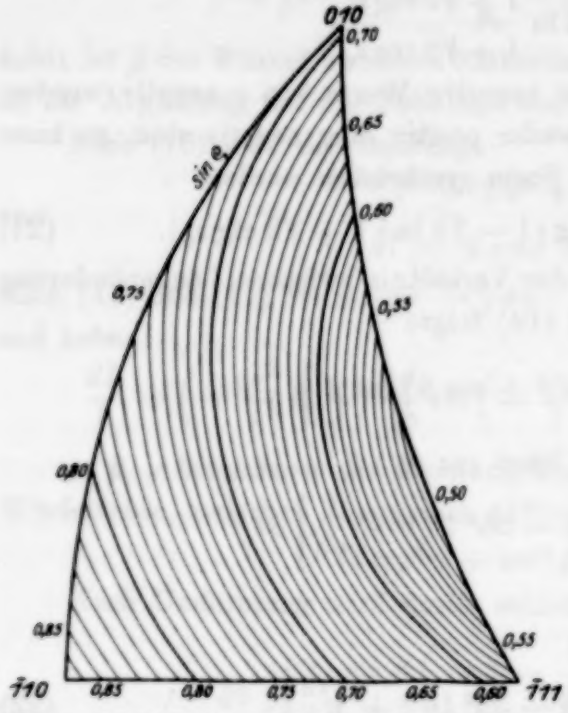


Fig. 3. Schablone 1 zur Berechnung der Dehnung bei einfacher Gleitung.

1. Dehnung. Nach Gleichung (5) ist das Längen- bzw. Querschnittsverhältnis vor und nach der Deformation:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{f_0}{f} = \frac{\sin \varrho_0}{\sin \varrho}. \qquad (5)$$

Alle Punkte, für die $\sin \varrho$ (bzw. ϱ) den gleichen Wert annimmt, liegen auf Breitenkreisen mit 011 als Pol. Diese Breitenkreise sind in Fig. 3 in geeigneten Abständen konstruiert und jeweils der zugehörige Sinuswert angeschrieben. Die Längenänderung ergibt sich dann als das Verhältnis der zu Anfangs- und Endlage der Stabachse gehörigen Sinusgrößen.

2. Abgleitung. Nach Gleichung (7 a) ist

$$t = \frac{\cos \varrho}{\cos \varphi} - \frac{\cos \varrho_0}{\cos \varphi_0}. \qquad (7\,a)$$

Die Kurven $\frac{\cos \varrho}{\cos \varphi} = \frac{\eta}{\xi} = \text{const}$ sind Großkreise durch die zur Gleitrichtung und zur Gleitflächennormale senkrechte Richtung $[\bar{1}\bar{1}2]$. Nach Berechnung eines weiteren Punktes mit einem passenden Wert der Konstanten können diese Großkreise gezeichnet werden und sind in Fig. 4 gegeben. Die Abgleitung ist die Differenz der zur Anfangs- und Endlage gehörigen Werte von $\frac{\cos \varrho}{\cos \varphi}$.

b) Doppelte Gleitung. Wie besprochen, tritt doppelte Gleitung dann ein, wenn sich der Kristall auf der Grenzlinie 010 — $\bar{1}11$ des Poldreiecks in Fig. 2 befindet.

Das in Fig. 5 wiedergegebene Schema für die doppelte Gleitung gestattet mittels dreier Teilungen, die entlang der Grenzlinie angebracht sind, Dehnung und Abgleitung zu berechnen.

1. Dehnung. Nach Gleichung (20) ist die Dehnung

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin \varepsilon_0}{\sin \varepsilon}. \qquad (20)$$

Eine Skale gibt die Werte von $\sin \varepsilon$ für die zugehörigen Winkelwerte an. Die Längenänderung wird dann gleich dem Verhältnis der Sinusgrößen für Anfangs- und Endlage des Kristalls.

2. Abgleitung. Auf der zweiten Skale sind zu jedem Winkel ε die zugehörigen Werte von:

$$\sqrt{6} \ln | 1 + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \varepsilon |$$

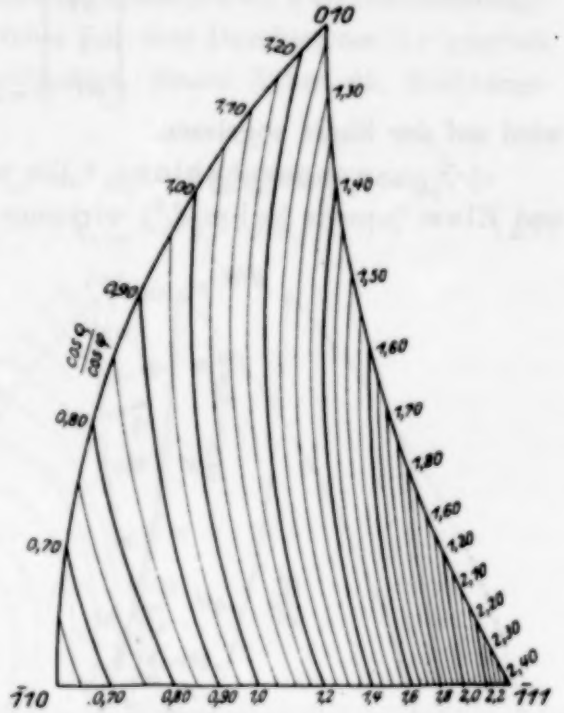


Fig. 4. Schablone 2 zur Berechnung der Abgleitung bei einfacher Gleitung.

berechnet [vgl. Gleichung (21)]. Die gesamte Abgleitung ist gleich der Differenz dieser Werte für Anfangs- und Endlage des Kristalls.

3. Für kleine Winkel ε ändern sich die Werte der Abgleitung und der Dehnung mit ε so rasch, daß eine genaue Ablesung als Winkelfunktion nicht mehr möglich ist. Für diesen Bereich erlaubt die dritte Teilung die Beziehung zwischen Längenänderung und Abgleitungszunahme abzulesen, die nach Gleichung (22):

$$\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*} = \frac{1}{4}\left[\cos(2\varepsilon - 35^0\,16') + \sqrt{\frac{2}{3}}\right] \qquad (22)$$

berechnet ist. Da sich dieser Ausdruck nur langsam ändert, ist es erlaubt, t^* stufenweise nach dem Mittelwertsatz zu berechnen:

$$\Delta t^* \sim \frac{1}{\left[\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}\right]_{l=l_m}} \cdot \frac{\Delta l}{l_m} \sim \frac{1}{\left[\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}\right]_{l=l_m}} \cdot \frac{\Delta f}{f_m}. \qquad (23)$$

Dabei ist Δl die endliche Längenänderung und l_m ein Mittelwert der Länge während der Dehnungsstufe. Der l_m zugehörige Wert:

$$\left[\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}\right]_{l=l_m}$$

wird auf der Skale abgelesen.

c) Spannungsschablone. Die nach den Arbeiten von Taylor und Elam[1]) sowie Schmid[2]) wirksame Spannungsgröße kann als Komponente der Zugspannung s in der Gleitrichtung, bezogen auf die Flächeneinheit der Gleitebene im Stabe, aufgefaßt werden.

$$\tau = s \cdot \cos\varrho \cdot \cos\varphi. \quad (24)$$

Das Verhältnis τ/s ist also an jedem Ort der Lagenkugel durch den Ausdruck $\cos\varrho \cos\varphi$ bestimmt. Im Schema Fig. 6 sind die Kurven $\cos\varrho \cos\varphi = \text{const}$ gezeichnet, so daß wir nur den Ort des Kristalls auf der Lagenkugel zu kennen brauchen, um sofort das zugehörige Verhältnis zwischen Zugspannung und wirksamer Spannung interpolieren zu können.

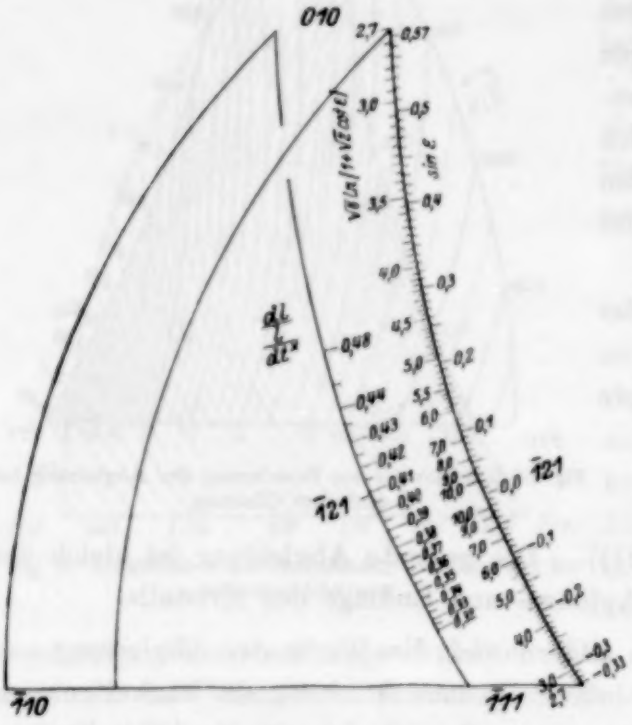


Fig. 5. Schablone 3 zur Berechnung von Dehnung und Abgleitung bei doppelter Gleitung.

D. Die Querschnittsform bei der einfachen Gleitung. Bekanntlich ändert sich der anfängliche Querschnitt eines Kristallstabes bei der Dehnung in der Weise, daß ein kreisförmiger Querschnitt in einen elliptischen übergeht, dessen große Achse häufig größer ist als der anfängliche Kreisdurchmesser. Ansätze zur Berechnung dieser Querschnittsform finden sich bereits in den Arbeiten von Mark, Polanyi und Schmid[3]) für den Fall unendlich großer Dehnung und von K. Weissen-

[1]) a. a. O.

[2]) E. Schmid, Proc. Int. Congress Applied Mechanics, Delft 1925, S. 342—353; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1925.

[3]) a. a. O.

berg[1]). Die geschlossene Berechnung auf Grund der Gleitvorstellung gelingt leicht auf folgendem Wege:

Im Koordinatensystem ξ (// Gleitflächennormale), η (// Gleitrichtung). ζ ist die Anfangsoberfläche des Stabes mit dem Durchmesser $2r$ gegeben durch die Gleichung eines Kreiszylinders, dessen Achse die Richtungswinkel φ_0, ϱ_0, ψ_0 hat, nämlich:

$$\xi_0 \sin^2 \varphi_0 + \eta_0^2 \sin^2 \varrho_0 + \zeta_0^2 \sin^2 \psi_0 - 2\,\xi_0 \eta_0 \cos \varphi_0 \cos \varrho_0 - 2\,\xi_0 \zeta_0 \cos \varphi_0 \cos \psi_0 - 2\,\eta_0 \zeta_0 \cos \varrho_0 \cos \psi_0 = r^2. \tag{25}$$

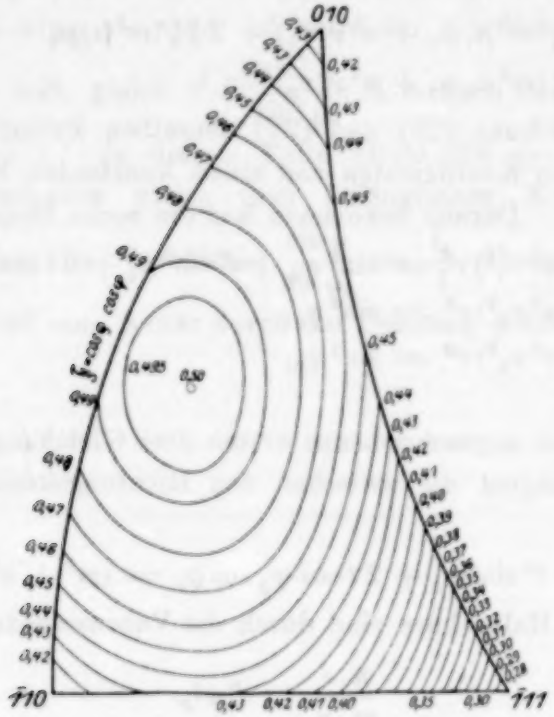


Fig. 6. Schablone 4 zur Berechnung der wirksamen Schubspannung.

Nach der Dehnung besteht zwischen den neuen Koordinaten der Oberflächenpunkte eine neue Gleichung, die sich aus (25) durch Einsetzen der Transformationsgleichungen (1) für die einfache Gleitung ergibt:

$$\xi^2 (\sin^2 \varphi_0 + t^2 \sin^2 \varrho_0 + 2\,t \cos \varphi_0 \cos \varrho_0) + \eta^2 \sin^2 \varrho_0 + \zeta^2 \sin^2 \psi_0 - 2\,\xi\,\eta (\cos \varphi_0 \cos \varrho_0 + 2\,t \sin^2 \varphi_0) - 2\,\eta\,\zeta \cos \varrho_0 \cos \psi_0 - 2\,\xi\,\zeta (\cos \varphi_0 \cos \psi_0 - 2\,t \cos \varrho_0 \cos \psi_0) = r^2. \tag{26}$$

Das ist die Gleichung eines elliptischen Zylinders, da bei der Transformation parallele Gerade parallel bleiben, da kein Punkt ins Unendliche

[1]) K. Weißenberg, ZS. f. Krist. **61**, 58—74, 1925.

rückt und da der Grad der Gleichung nicht geändert wird. Um die Konstanten dieses elliptischen Zylinders zu bestimmen, vergleichen wir Gleichung (26) mit der allgemeinen Gleichung eines elliptischen Zylinders. Sind $\lambda_1 = \cos\varphi$, $\lambda_2 = \cos\varrho$ und $\lambda_3 = \cos\psi$ die Richtungskosinusse seiner Achse, und entsprechend μ_1, μ_2, μ_3 und ν_1, ν_2, ν_3 die Richtungskosinusse der Hauptachsen $\frac{1}{m}$ und $\frac{1}{n}$ der Querschnittsellipse, so lautet die letztere Gleichung:

$$\begin{aligned}&\xi^2(m^2\mu_1^2 + n^2\nu_1^2) + \eta^2(m^2\mu_2^2 + n\nu_2^2) + \zeta^2(m^2\mu_3^2 + n^2\nu_3^2)\\&\quad + 2\xi\eta(m^2\mu_1\mu_2 + n^2\nu_1\nu_2) + 2\xi\zeta(m^2\mu_1\mu_3 + n^2\nu_1\nu_3)\\&\quad + 2\eta\zeta(m^2\mu_2\mu_3 + n^2\nu_2\nu_3) = 1. \qquad (27)\end{aligned}$$

Sollen Gleichung (26) und (27) denselben Zylinder darstellen, so müssen die sieben Koeffizienten von einem konstanten Faktor abgesehen, gleich groß sein. Daraus bekommen wir die sechs Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned}(m^2\mu_1^2 + n^2\nu_1^2)\,r^2 &= \sin^2\varphi_0 + t^2\sin^2\varrho_0 + 2t\cos\varphi_0\cos\varrho_0,\\(m^2\mu_2^2 + n^2\nu_2^2)\,r^2 &= \sin^2\varrho_0,\\(m^2\mu_3^2 + n^2\nu_3^2)\,r^2 &= \sin^2\psi_0,\\&\vdots\end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

Addition der angeschriebenen ersten drei Gleichungen ergibt, wenn wir die Beziehungen, die zwischen den Richtungskosinussen bestehen, berücksichtigen:

$$2 + t^2\sin^2\varrho_0 + 2t\cos\varphi_0\cos\varrho_0 = (m^2 + n^2)\,r^2.$$

Die beiden Halbachsen sind durch die Volumenbedingung verknüpft

$$\frac{\pi \cdot l}{m \cdot n} = r^2\pi l_0. \qquad (29)$$

Bezeichnen wir ferner mit p das Verhältnis von Ellipsenhalbachse zum Kreisradius:

$$p = \frac{1}{r \cdot m},$$

so erhalten wir für p^2 eine Gleichung zweiten Grades:

$$p^4 - p^2\frac{l_0}{l}\left[2 + 2t\cos\varphi_0\cos\varrho_0 + t^2\sin^2\varrho_0\right] + \left(\frac{l_0}{l}\right)^2 = 0. \qquad (30)$$

Die Gleichung läßt sich so umformen, daß in den Koeffizienten nur noch die Winkelkoordinaten der Stabachse vorkommen. Durch Benutzung der Gleichungen (5) und (6) für Dehnung und Abgleitung erhalten wir:

$$p^4 - p^2\left[\frac{2\cos(\varrho_0 - \varrho)\sin\varrho}{\sin\varrho_0} + \frac{\sin^2(\varrho_0 - \varrho)}{\cos^2\varphi_0}\right] + \frac{\sin^2\varrho}{\sin^2\varrho_0} = 0. \qquad (31)$$

Da m und n in den Ableitungen beliebig vertauschbar sind, so geben die vier Lösungen der Gleichung (31), von denen je zwei sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden, die Halbachsen der Querschnittsellipse, bezogen auf den Kreisradius vor der Dehnung an. Die Koeffizienten sind nur von den Winkeln der Anfangslage ϱ_0, φ_0 und von dem Winkel ϱ der Endlage des Stabes gegen die Gleitrichtung, die sich leicht auf dem stereographischen Netz abgreifen lassen, abhängig.

Falls sich der Stab in der Ebene Gleitrichtung, Gleitflächennormale bewegt, falls also $\sin\varrho = \cos\varphi$ ist, wird der Koeffizient von p^2, wie sich leicht zeigen läßt, gleich $1 + \frac{\sin^2\varrho}{\sin^2\varrho_0}$; d. h. zwei der vier Lösungen haben den Wert ± 1. In diesem Falle bleibt die größere Achse des elliptischen Querschnitts gleich dem anfänglichen Kreisdurchmesser, während die andere im Verhältnis $\frac{\sin\varrho}{\sin\varrho_0} = \frac{l_0}{l}$ abnimmt. In allen anderen Fällen wird eine Achse durch die Dehnung größer.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen.

II. Experimenteller Teil.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1926.)

An Hand einer größeren Zahl von Zerreißversuchen an Aluminiumkristallen verschiedener Orientierung werden deren Festigkeitseigenschaften mit gewisser Vollständigkeit ermittelt. Die Kurven: Schubspannung—Abgleitung für verschiedene Kristalle verlaufen sowohl bei einfacher wie doppelter Gleitung gleichartig innerhalb eines Bereiches von ± 15 Proz. um den Mittelwert. Kristalle, deren Stabachse einer Würfeldiagonale nahezu parallel geht, besitzen hierbei im Mittel einen um 10 bis 15 Proz. größeren Widerstand als andere Kristalle. Die Festigkeit der Kristalle zeigt nahezu die gleiche Abhängigkeit von der Orientierung wie die Zugspannung, die eine konstante Schubspannung in der Ausgangslage hervorruft. Der Einschnürbeginn, der die Dehnung der Kristalle bestimmt, kann experimentell aus dem Zusammenhang zwischen Dehnung und Querschnittsverminderung und theoretisch aus der Höchstlastbedingung in guter Übereinstimmung ermittelt werden. Die beobachteten Querschnittsänderungen der Kristalle weichen in geringem Maße von den errechneten ab. Insbesondere tritt die rechnerisch geforderte Verbreiterung der größten Querschnittsabmessung infolge Hineinspielens von Gleitbewegungen auf anderen Systemen nur bei Orientierungen der Stabachse in größerer Entfernung von der Würfelachse ein.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die möglichst vollständige Ermittlung der Festigkeitseigenschaften von Aluminiumkristallen beim Zugversuch.

Die Spannungsverhältnisse bei Verformungs- und Bruchvorgängen in Abhängigkeit von der Kristallorientierung sind bisher nur von Schmid und seinen Mitarbeitern[1]) einigermaßen erschöpfend festgestellt worden. Insbesondere läßt sich das Verhalten von Zinkkristallen[2]) bei Dehnung weitgehend übersehen.

Für Aluminiumkristalle liegen einige Ansätze nach dieser Richtung in der zweiten Arbeit von Taylor und Elam[3]) vor.

Aluminium hat gegenüber Zink und anderen niedrigschmelzenden Stoffen den großen Vorzug, daß die Festigkeitseigenschaften nur in geringem Maße von der Deformationsgeschwindigkeit abhängen. Der Zeit-

---

[1]) E. Schmid, Proc. Int. Kongr. Appl. Mech., Delft 1924, S. 342—353; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1925.

[2]) E. Schmid, a. a. O., Vortrag Int. Kongr. angew. Mech., Zürich 1926.

[3]) G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 28—51, 1925.

faktor, der z. B. das Verhalten von Zink- und Zinnkristallen [1]) außerordentlich verwickelt gestaltet, spielt bei Aluminiumkristallen nur eine geringe und leicht übersehbare Rolle. Bei geringen Unterschieden in der Versuchsdauer, wie bei den vorliegenden Versuchen ($^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunden), kann der Einfluß der Zeit vernachlässigt werden.

Bei Belastung durch Zug dehnen sich Aluminiumkristalle zunächst annähernd gleichmäßig über ihre ganze Länge. Zylindrische Kristallstäbchen flachen sich hierbei zu Bändern mit elliptischem Querschnitt ab, deren Breite annähernd gleich der Dicke des ursprünglichen Kristalls bleibt. Auf der Oberfläche sind — jedoch meist, wie Fig. 1 zeigt, nur sehr schwach — Spuren von Gleitlinien zu erkennen. Bei Erreichung der Höchstlast schnürt sich der Kristall ein (Fig. 2 bis 7). Im ersten Stadium (Fig. 2 und 3) bildet sich, ähnlich wie es von Kristallhaufwerkproben bekannt ist, eine örtliche Verjüngung, wobei in der Regel zwei Systeme von Gleitlinien (besonders nach Anätzen) erkennbar werden. Bei weiterer Dehnung entsteht, wie Fig. 4 zeigt, in der engsten Stelle der Einschnürung ein eigentümlicher Lappen und bald darauf beginnt die Trennung in Form eines durchgehenden Kanals (Fig. 5 und 6), wodurch die eigenartige Form des Fließkegels (Fig. 7) entsteht. Die Untersuchung der Mechanik der Fließkegelbildung, die jedenfalls nicht den einfachen bei Wolfram beobachteten Gesetzen gehorcht [2]), sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

Die Durchführung der Versuche ging in folgender Weise vor sich. Eine Anzahl verschieden orientierter (zylindrischer) Kristalle wurde zerrissen [3]), wobei in gewissen Abständen die Last [3]), die kleinste und größte Abmessung des Querschnittes und die Verlängerung einer Meßlänge (vom fünffachen Durchmesser) gemessen wurden. Diese Größen reichen unter Zugrundelegung der nach Taylor und Elam [4]) bekannten Gleitbewegungen zur Feststellung der vollständigen Festigkeitseigenschaften bei Zugversuchen aus. Sie ermöglichen die Aufstellung einer allgemeinen Materialkurve, aus der rückwärts das Verhalten jedes beliebig orientierten Kristalls abgeleitet werden kann.

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684—712, 1925; O. Haase und E. Schmid, ebenda **33**, 413, 1925.

[2]) F. S. Goucher, Phil. Mag. (6) **48**, 800—819, 1924.

[3]) Bei laufender Maschine (Bauart Mohr & Federhaff, Mannheim bis 1000 kg Belastung). Im Einschnürgebiet mußte nach Erreichung einer bestimmten Dehnung schnell entlastet werden, um Weiterdehnung zu verhindern.

[4]) G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 643—667, 1923; **108**, 28—51, 1925.

Fig. 1. Gleichmäßig gereckter Teil eines Aluminiumkristalls mit Gleitlinien. (Vergr. 2,6 mal).

Fig. 2. Beginn der Einschnürung. (Vergr. 2,6 mal).

Fig. 3. 2 Systeme von Gleitlinien in der Einschnürung. (Vergr. 2,8 mal).

Fig. 4. Fortgeschrittene Einschnürung. (Vergr. 2,6 mal).

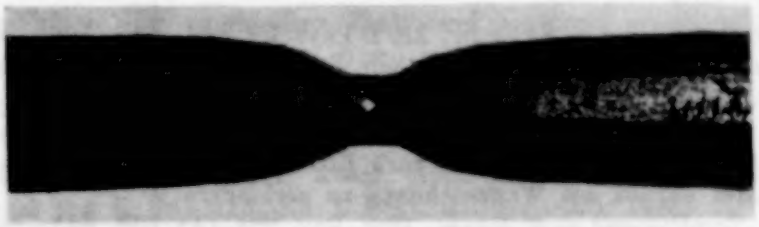
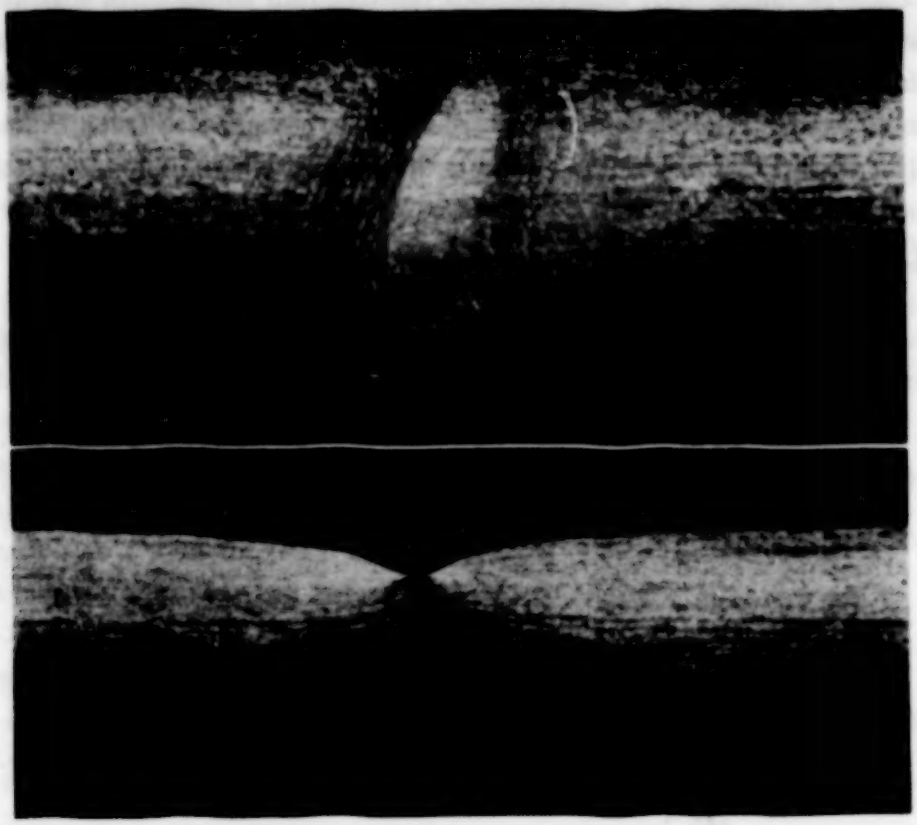


Fig. 5. Beginn des Trennungsvorganges. (Vergr. 3,4 mal).



(Vergr. 6,8 mal)

(Vergr. 5,4 mal)

Fig. 6. Entstehung des Kanals bei der Trennung.

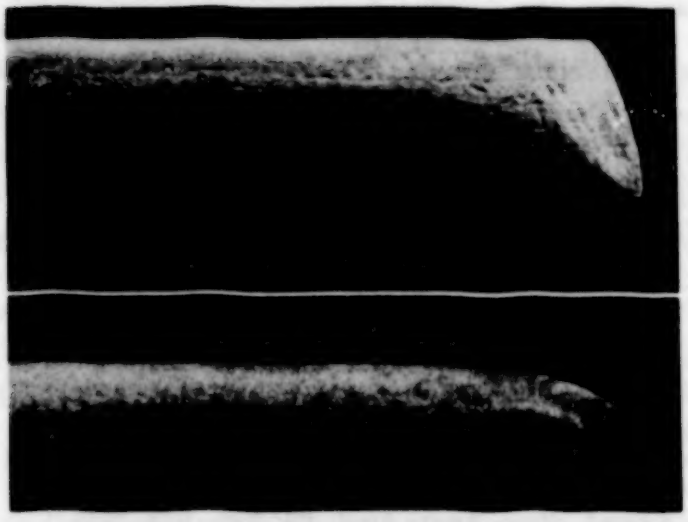


Fig. 7. Fließkegel. (Vergr. 4,0 mal).

Die Umrechnung der experimentell bestimmten Größen in die als maßgebend angesehenen physikalischen Bezugsgrößen: kristallographische Abgleitung und wirksame Schubspannung (auf der in Bewegung stehenden Gleitfläche in der Gleitrichtung) erfolgte graphisch mit Hilfe von Schablonen (in stereographischer Projektion), die zu diesem Zwecke berechnet und konstruiert wurden und der ersten Mitteilung über diese Untersuchung [1]) zu entnehmen sind.

A. Versuchsausführung. Für die Hauptversuche wurden 20 Kristalle [von etwa 5 mm Durchmesser] [2]) ausgewertet, deren Orientierung Fig. 8 in stereographischer Projektion zeigt. In Fig. 8 bedeuten die mit den Nummern der Kristalle versehenen Punkte die Ausstichpunkte der Stabachse auf einer Kugel („Polkugel" oder „Lagenkugel"), in deren Mittelpunkt das Aluminiumgitter stets so gelegt ist, daß die drei Eckpunkte des gezeichneten Dreiecks die Pole der angeschriebenen Kristallflächen sind und die Stabachse innerhalb dieses Dreiecks aussticht.

Fig. 8.
Orientierung der untersuchten Kristalle.

Die Orientierung wurde nach dem Verfahren von Bridgman [3]) mittels einer mit einem geographischen Netz versehenen Holzkugel von 15 cm Durchmesser, die in Richtung der Achse zur Aufnahme des Kristalls durchbohrt war, und eines auf der Rückseite mit Kreide bestrichenen Spiegels bestimmt. Durch Anätzen der Kristalle [mit 20 proz. Flußsäure, konz. Salzsäure] [4]) wird die zylindrische Kristalloberfläche überall durch kleine Würfelflächen ersetzt, die wie nicht ganz ebene Spiegel wirken [5]). Reflektieren Kristall und Spiegel das Licht gleichzeitig, so berührt der

---

[1]) Freiherr v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103, 1927.

[2]) Die Kristalle wurden nach dem Rekristallisationsverfahren von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 171—180, 1925) hergestellt. Der Reinheitsgrad des verwendeten Materials betrug, wie erst im Laufe der Untersuchung festgestellt wurde, nur 99,1 Proz. Al (gegenüber 99,6 Proz. Al bei Carpenter, Taylor und Elam).

[3]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **60**, 306—383, 1925.

[4]) J. Czochralski, Moderne Metallkunde, Berlin 1924, S. 56.

[5]) Vgl. G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **17**, 299—300, 1925.

Spiegel die Kugel im Pol der betreffenden Kristallfläche, also im Pol einer der sechs Würfelflächen. Gemessen wurden die Winkelabstände der durch Berührung mit dem Spiegel markierten Pole (die hier gleichzeitig die Kristallachsen darstellen) von der Stabachse und in das Grunddreieck eingetragen. Die Unsicherheit der Orientierungsbestimmung beträgt im Mittel etwa 2° (vgl. Fig. 9).

B. Gang der Auswertung. Tabelle 1 und 2 geben zwei vervollständigte Versuchsprotokolle wieder, an denen der Gang der Auswertung verfolgt werden kann.

Gemessen wurden folgende Größen:
die Last P (Spalte 1),
die Verlängerung Δl einer Meßlänge von $l = 25\,\text{mm} \sim 5\,d$ (Spalte 2) und der größte und kleinste Durchmesser des Querschnittes d_1 und d_2 (Spalte 4 und 5).

Hieraus lassen sich ohne weiteres berechnen:

die Dehnung $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$ (Spalte 3),

der Querschnitt $f = \frac{\pi d_1 d_2}{4}$ (Spalte 6),

die „wahre" Spannung $s = \frac{P}{f}$ (Spalte 7),

die Querschnittsverminderung $q = \frac{f_0 - f}{f_0}$ (Spalte 8),

worin f_0 der Ausgangsquerschnitt ist, und

das Querschnittsverhältnis $\frac{f}{f_0}$ (Spalte 9).

Zur weiteren Auswertung werden zunächst entsprechend Fig. 9 die in Tabelle 3 angegebenen Achsenwinkel mit Hilfe eines stereographischen Netzes („Wulffsches Netz") auf Pauspapier in ein Grunddreieck eingetragen. Die Kristallachse wird innerhalb des dadurch entstandenen Fehlerdreiecks von allen drei Seiten etwa um den gleichen Betrag entfernt angenommen [1]). In dieses Dreieck wird noch der Weg der Kristallachse bei einfacher Gleitung, also der Großkreis durch die Kristallachse und die Gleitrichtung, bis zur Grenzlinie $010 : \bar{1}11$, auf der doppelte

[1]) Die Unsicherheit der Orientierungsbestimmung beträgt im Mittel 1° nach allen Richtungen. Dies hat besonders bei Kristallen in der Oktaederecke einen erheblichen Einfluß auf die Umrechnung.

Tabelle 1. Versuchsprotokoll

Laufende Nummer	1 Last P kg	2 Verlängerung Δl auf 25 mm mm	3 Dehnung λ auf 25 mm Proz.	4 Durchmesser größter d_1 mm	5 Durchmesser kleinster d_2 mm	6 Querschnitt f mm²	7 „Wahre" Spannung s kg/mm²	8 Querschnittsverminderung q Proz.	9 Querschnittsverhältnis f/f_0	10 $\sin\varphi$	11 $\frac{\cos\varrho}{\cos\varphi}$
0	0	—	—	(4,90)	(4,90)	$18{,}8^2$	—	—	—	$0{,}71^4$	$1{,}05^0$
1	45	0,2	0,8	4,90	4,82	$18{,}5^1$	$2{,}4^3$	$1{,}6$	$0{,}98^4$	$0{,}70^3$	$1{,}08^5$
2	70	0,9	3,6	4,89	4,71	$18{,}0^5$	$3{,}8^8$	$4{,}0$	0,96	$0{,}68^5$	1,15
3	90	1,7	6,8	4,87	4,56	$17{,}4^2$	$5{,}1^3$	$7{,}4$	$0{,}92^6$	$0{,}66^4$	1,22
4	100	3,1	12,4	4,88	4,31	$16{,}4^7$	$6{,}0^6$	$12{,}4$	$0{,}87^2$	$0{,}62^5$	1,35
—	—	—	—	—	—	—	—	—	$0{,}85^0$	$(0{,}60^7)$	(1,42)
5	105	4,5	18,0	4,88	4,10	15,7	6,7	$16{,}5$	$0{,}83^5$	—	—
6	108	5,8	23,2	4,86	3,94	$15{,}0^2$	7,2	$20{,}1$	$0{,}79^9$	—	—
7	110	6,5	26,0	$4{,}85^5$	3,82	$14{,}5^5$	7,6	$22{,}6$	$0{,}77^4$	—	—
8	$112{,}5$	7,8	31,2	$4{,}84^5$	$3{,}66^5$	$13{,}9^3$	$8{,}0^8$	$26{,}0$	$0{,}74^0$	—	—
9	$114{,}5$	9,6	38,4	4,83	3,49	$13{,}2^2$	$8{,}6^6$	$29{,}7$	$0{,}70^3$	—	—
10	115	11,0	44,0	4,79	3,22	$12{,}1^0$	9,5	$35{,}7$	$0{,}64^3$	—	—
11	$112{,}5$	11,3	45,2	∼4,70	∼3,02	∼11,1	∼10,1	∼41	0,59	—	—
12	110	11,8	47,2	∼4,63	∼2,84	∼10,3	∼10,6	∼45	0,55	—	—
13	100	12,1	48,4	∼4,47	∼2,35	∼ 8,2	∼12,2	∼56	0,44	—	—

Tabelle 2. Versuchsprotokoll

Laufende Nummer	1 Last P kg	2 Verlängerung Δl auf 25 mm mm	3 Dehnung λ auf 25 mm Proz.	4 Durchmesser größter d_1 mm	5 Durchmesser kleinster d_2 mm	6 Querschnitt f mm²	7 „Wahre" Spannung s kg/mm²	8 Querschnittsverminderung q Proz.	9 Querschnittsverhältnis f/f_0	10 $\sin\varphi$	11 $\frac{\cos\varrho}{\cos\varphi}$	12 Abschiebung bei einfacher Gleitung t Proz.
0	0	—	—	(4,87)	(4,86)	$18{,}5^7$	—	—	—	$0{,}65^6$	1,15	—
1	40	0,6	2,4	4,87	4,77	$18{,}2^5$	$2{,}1^9$	$1{,}6$	$0{,}98^4$	$0{,}64^6$	1,18	3
2	65	1,5	6,0	$4{,}86^5$	4,60	$17{,}6^0$	$3{,}6^9$	$5{,}1$	$0{,}94^9$	$0{,}62^3$	$1{,}26^5$	10^5
3	80	2,6	10,4	4,86	4,44	$16{,}9^6$	$4{,}7^1$	$8{,}5$	$0{,}91^5$	$0{,}60^0$	1,33	18
4	90	3,8	15,2	4,85	4,24	$16{,}1^5$	$5{,}5^7$	13	$0{,}87^0$	0,57	$1{,}43^5$	28^5
5	96	5,0	20,0	$4{,}84^5$	4,07	$15{,}5^0$	$6{,}1^8$	16	$0{,}83^5$	$0{,}54^8$	$1{,}52^5$	37^5
6	$99{,}6$	6,0	24,0	$4{,}84^5$	3,93	$14{,}9^4$	$6{,}6^5$	19	$0{,}80^5$	$0{,}52^9$	$1{,}60^5$	45^5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	$(0{,}80^6)$	$(0{,}52^9)$	$(1{,}60^5)$	(45^5)
7	$102{,}5$	$7{,}5^5$	30,2	4,85	3,76	$14{,}3^1$	$7{,}1^7$	22	$0{,}77^2$	—	—	—
8	$104{,}5$	8,3	33,2	$4{,}85^5$	$3{,}64^5$	$13{,}8^8$	$7{,}5^4$	25	$0{,}74^9$	—	—	—
9	106	9,2	36,8	4,85	$3{,}55^5$	$13{,}5^3$	$7{,}8^4$	27	$0{,}73^0$	—	—	—
10	$107{,}5$	10,5	42,0	4,84	3,44	$13{,}0^7$	$8{,}2^2$	29	$0{,}70^5$	—	—	—
11	$109{,}5$	11,5	46,0	$4{,}82^5$	$3{,}32^5$	$12{,}6^0$	$8{,}6^9$	32	$0{,}68^0$	—	—	—
12	110	12,9	51,6	$4{,}81^5$	$3{,}22^5$	$12{,}2^0$	$9{,}0^1$	$34{,}2$	$0{,}65^8$	—	—	—
13	110	13,9	55,6	4,81	2,97	$11{,}2^1$	$9{,}8^1$	$39{,}5$	$0{,}60^5$	—	—	—
14	105	14,0	56,0	4,78	2,85	$10{,}7^2$	$9{,}8^2$	$42{,}2$	$0{,}57^8$	—	—	—
15	95	15,2	60,8	∼4,48	∼1,73	∼$6{,}5^8$	∼14,4	∼$67{,}2$	∼$0{,}32^8$	—	—	—

des Kristalls Nr. 14.

12	13	14	15	16	17	18	19	
Abschiebung bei einfacher Gleitung t Proz.	Querschnittsverhältnis f/f_d	$\sin \varepsilon$	$\sqrt{6} \cdot \ln\lvert 1 + \sqrt{2} \cdot \cot \varepsilon \rvert$	Abschiebung bei doppelter Gleitung t^* Proz.	Gesamtabschiebung $t_d + t^*$ Proz.	Spannungsverhältnis τ/s	Wirksame Schubspannung τ kg/mm²	Bemerkungen
—	—	—	—	—	—	—	—	Einfache Gleitung
3^5	—	—	—	—	35	$0{,}466^5$	$1{,}1^3$	
10	—	—	—	—	10	$0{,}465^5$	$1{,}8^1$	
17	—	—	—	—	17	$0{,}463^5$	$2{,}3^8$	
30	—	—	—	—	30	0,456	$2{,}7^6$	
(37)	—	$(0{,}39^2)$	$(3{,}57^5)$	—	(37)	—	—	Beginn doppelter Gleitung: $\sin \varrho_d = 0{,}607$
—	$0{,}98^2$	$0{,}38^5$	3,62	$4{,}^5$	41^5	0,452	$3{,}1^3$	$\frac{\cos \varrho_d}{\cos \varphi_d} = 1{,}42$
—	$0{,}94^0$	$0{,}36^8$	$3{,}71^5$	14	51	0,453	$3{,}2^6$	
—	$0{,}91^1$	$0{,}35^7$	$3{,}77^5$	20	57	0,454	$3{,}4^5$	$t_d = 37$ Proz.
—	$0{,}87^1$	$0{,}34^1$	3,89	$31{,}^5$	68^5	0,455	$3{,}6^8$	$\sin \varepsilon_d = 0{,}39^2$
—	$0{,}82^7$	$0{,}32^4$	4,00	$42{,}^5$	79^5	0,455	$3{,}9^4$	
—	$0{,}75^8$	$0{,}29^7$	4,20	$62{,}^5$	99^5	0,456	$4{,}3^3$	$\sqrt{6} \lvert 1 + \sqrt{2} \cdot \cot \varepsilon_d \rvert = 3{,}57^5$
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	

des Kristalls Nr. 27.

13	14a	15a	16a	17a	18a	19a	20a	21a	22a	
Querschnittsverhältnis f/f_d	Querschnittsintervall $\Delta f/f_d$	Mittlerer Querschnitt f_m/f_d	$\Delta f/f_m$	$\sin \varepsilon_m$	$\frac{dl}{l \, dt^*}$	Δt^* Proz.	Gesamtabschiebung $t_d + \sum(\Delta t^*)$ Proz.	Spannungsverhältnis τ/s	Wirksame Schubspannung τ kg/mm²	Bemerkungen
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Einfache Gleitung
—	—	—	—	—	—	—	—	0,494	$1{,}0^8$	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,486	$1{,}7^9$	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,480	$2{,}2^6$	
—	—	—	—	—	—	—	—	$0{,}468^5$	$2{,}6^1$	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,458	2,8	
—	—	—	—	—	—	—	—	$0{,}448^5$	$2{,}9^8$	
—	—	—	—	$(0{,}19^8)$	—	—	(45^5)	—	—	Beginn doppelter Gleitung: $\sin \varrho_d = 0{,}529$
$0{,}95^9$	$0{,}04^1$	$0{,}97^9$	$0{,}04^2$	$0{,}19^0$	0,446	9^5	55	0,447	$3{,}2^0$	$\frac{\cos \varrho_d}{\cos \varphi_d} = 1{,}60^5$
$0{,}92^9$	$0{,}03^0$	$0{,}94^4$	$0{,}03^2$	$0{,}18^4$	$0{,}445^5$	7^2	62^2	0,446	$3{,}3^6$	
$0{,}90^5$	$0{,}02^4$	$0{,}91^7$	$0{,}02^6$	$0{,}17^9$	0,445	5^8	68	0,445	$3{,}4^9$	$t_d = 45^5$
$0{,}87^5$	$0{,}03^0$	$0{,}89^0$	$0{,}03^4$	$0{,}17^3$	0,440	7^7	75^7	0,444	$3{,}6^5$	$\sin \varepsilon_d = 0{,}19^8$
$0{,}84^3$	$0{,}03^2$	$0{,}85^9$	$0{,}03^7$	$0{,}16^7$	0,443	8^4	84^1	0,443	$3{,}8^5$	
$0{,}81^7$	$0{,}02^6$	$0{,}83^0$	$0{,}03^1$	$0{,}16^3$	$0{,}442^5$	7^1	91^2	0,442	$3{,}9^8$	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Gleitung beginnt, eingetragen. Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der in der ersten Mitteilung entworfenen Schablonen.

Das Grunddreieck (Fig. 9) wird nunmehr auf Schablone 1 (Fig. 3 der ersten Mitteilung) gelegt, der die Werte $\sin \varrho_0$ und $\sin \varrho_d$ ($\varrho =$ Winkel der Stabachse zur Gleitrichtung) für die Anfangslage und die Lage beim Beginn doppelter Gleitung entnommen werden (Spalte 10). Mit Hilfe der Querschnittsverhältnisse f/f_0 (Spalte 9) ergibt sich nun die Lage der Kristallachse bei den einzelnen Meßpunkten aus der in der ersten Mitteilung, Gleichung (5), entwickelten Dehnungsformel zu:

$$\sin \varrho = \sin \varrho_0 \cdot \frac{f}{f_0} \text{ (Spalte 10).}$$

Diese Werte werden in das Grunddreieck (Fig. 9) auf dem Gleitweg eingetragen.

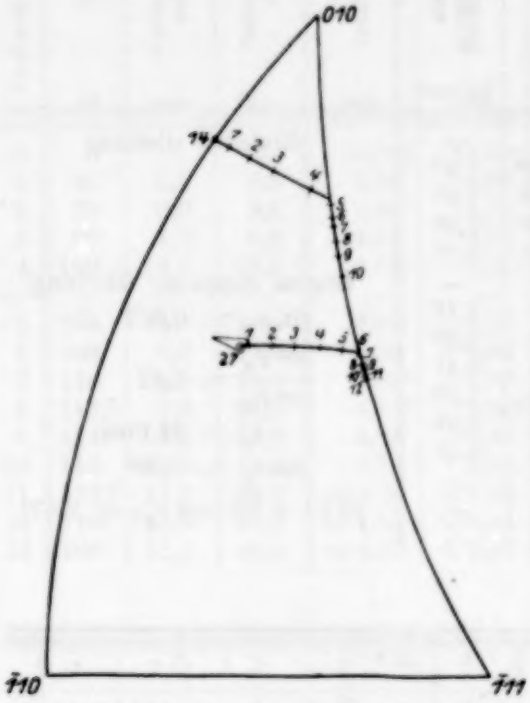


Fig. 9. Weg der Kristallachsen von Kristall Nr. 14 und 27 beim Zugversuch.

Durch Auflegen auf Schablone 2 (Fig. 4 der ersten Mitteilung) erhalten wir dann die Werte: $\cos \varrho / \cos \varphi$ (Spalte 11; $\varphi =$ Winkel zwischen Stabachse und Gleitflächennormale). Hieraus folgt nach Gleichung (6) der ersten Mitteilung für die gesuchte Abschiebung bis zum Abschluß einfacher Gleitung (Spalte 12):

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{\cos \varrho_1}{\cos \varphi_1} - \frac{\cos \varrho_0}{\cos \varphi_0}, \\ &\vdots \\ t_d &= \frac{\cos \varrho_d}{\cos \varphi_d} - \frac{\cos \varrho_0}{\cos \varphi_0}. \end{aligned}$$

Bei doppelter Gleitung erfolgt die Umrechnung mit Hilfe von Schablone 3 (Fig. 5 der ersten Mitteilung) in verschiedener Weise, je nachdem die Kristallachse nahe oder weit von ihrer Endlage $\bar{1}21$ steht.

Zunächst benötigen wir jedoch die Querschnittsverhältnisse f/f_d bei doppelter Gleitung (Spalte 13). Der Anfangswert f_d ergibt sich aus:

$$\frac{f_d}{f_0} = \frac{\sin \varrho_d}{\sin \varrho_0}.$$

Im Falle des Kristalls Nr. 14 (Tabelle 1) befindet sich die Achse beim Beginn doppelter Gleitung in größerer Entfernung von $\bar{1}21$. Wir lesen dann durch Auflegen des Grunddreiecks (Fig. 9) auf die rechte Skale der Schablone 3 die Werte für den Beginn doppelter Gleitung: $\sin \varepsilon_d$ (ε = Winkel zwischen Stabachse und $\bar{1}21$) und $\sqrt{6} \ln|1 + \sqrt{2} \cot \varepsilon_d|$ ab. Die Kristallagen für die einzelnen Meßpunkte ergeben sich aus Gleichung (20) der ersten Mitteilung (Spalte 14):

$$\sin \varepsilon = \sin \varepsilon_d \cdot \frac{f}{f_d} .$$

Nach dem Eintragen dieser Werte in das Grunddreieck (Fig. 9) mit Hilfe der rechten Seite der rechten Skala von Schablone 3 werden die dazugehörigen Werte $\sqrt{6} \ln|1 + \sqrt{2} \cot \varepsilon|$ abgegriffen (Spalte 15). Nach Gleichung (21) der ersten Mitteilung ist dann die bei doppelter Gleitung vor sich gegangene Abgleitung (Spalte 16):

$$t^* = \sqrt{6} \cdot \ln|1 + \sqrt{2} \cot \varepsilon| - \sqrt{6} \cdot \ln|1 + \sqrt{2} \cot \varepsilon_d|$$

und die Gesamtabgleitung (Spalte 17):

$$t = t_d + t^*.$$

Im Falle des Kristalles Nr. 27 (Tabelle 2) ist die Umrechnung auf diese Weise zu ungenau. Wir gehen dann folgendermaßen vor: Zunächst werden die Querschnittsintervalle $\Delta f/f_d$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßpunkten errechnet (Spalte 14a), wobei als erster Meßpunkt der Beginn doppelten Gleitens einzusetzen ist, also z. B. für Kristall Nr. 27:

$$\frac{\Delta f_7}{f_d} = 1 - \frac{f_7}{f_d}; \quad \frac{\Delta f_8}{f_d} = \frac{f_7}{f_d} - \frac{f_8}{f_d}.$$

Ferner werden die mittleren Querschnitte

$$\frac{f_m}{f_d} = \frac{f_d + f_7}{2 f_d}, \quad \frac{f_7 + f_8}{2 f_d} \ldots \quad \text{(Spalte 15a)}$$

und die Werte $\Delta f/f_m$ (Spalte 16a) berechnet.

An Hand der Gleichung (20) der ersten Mitteilung bestimmt sich dann der Ort des Kristalls aus:

$$\sin \varepsilon_m = \sin \varepsilon_d \cdot \frac{f_m}{f_d} \text{ (Spalte 17a)},$$

nachdem $\sin \varepsilon_d$ in der rechten Skale der Schablone 2 abgegriffen ist. Die Werte $\sin \varepsilon_m$ werden auf gleiche Weise im Grunddreieck (Fig. 9) eingetragen und an der linken Skale die dazugehörigen Werte $\frac{dl}{l \, dt^*}$ abgegriffen (Spalte 18a).

Nunmehr wird nach Gleichung (23) der ersten Mitteilung die Abgleitung für jede Querschnittsstufe:

$$\Delta t^* = -\frac{dt^*}{\frac{dl}{l}} \cdot \frac{\Delta f}{f_m} \quad \text{(Spalte 19a)};$$

und die Gesamtabgleitungen ergeben sich zu:

$$t = t_a + \sum \Delta t^* \quad \text{(Spalte 20a)}.$$

Schließlich wird noch mit Hilfe der Schablone 4 (Fig. 23) für jeden Ort der Kristallachse (Fig. 9) das dazugehörige Verhältnis τ/s zwischen

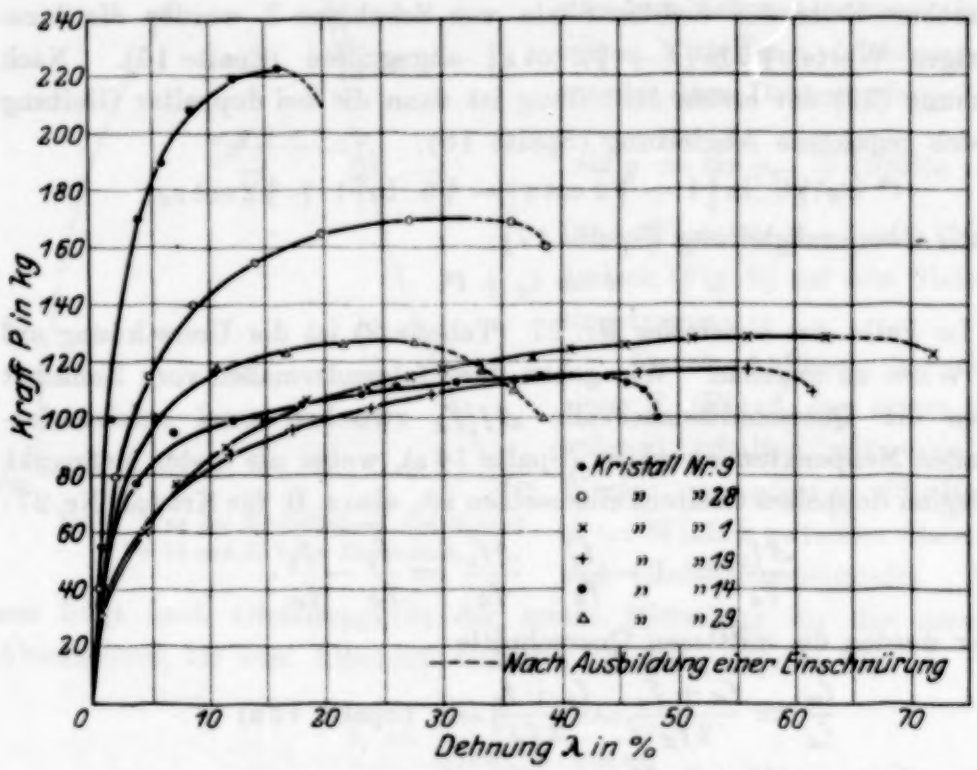


Fig. 10. Last-Dehnungskurven verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

wirksamer Schubspannung τ und Zugspannung s abgegriffen (Tabelle 1: Spalte 18, Tabelle 2: Spalte 21a) und damit τ berechnet (Tabelle 1: Spalte 19, Tabelle 2: Spalte 22a).

C. Die Deformationskurven. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich auf verschiedene Arten kurvenmäßig darstellen. Es gilt, die einfachste Darstellung zu finden, der dementsprechend auch die einfachste physikalische Bedeutung zukommt.

Die übliche technologische Darstellung gibt den Verlauf der Last in Abhängigkeit von der Dehnung. Die Wiedergabe einiger solcher

Kurven in Fig. 10 zeigt, wie verschiedenartig und in welchen weiten Grenzen diese Kurven verlaufen. Abgesehen von der hohen Lage der Kurven solcher Kristalle, deren Achse der Würfeldiagonalen naheliegt (Fig. 8), kann den Kurven kein systematischer Gang angesehen werden.

Ähnliches gilt für die verfeinerte technologische Darstellung, bei der entsprechend Fig. 11 die „wahre Zugspannung" über der Querschnittsverminderung[1]) [oder der entsprechenden „effektiven" Dehnung[2])] aufgetragen wird. Auch diese Kurven haben sehr ver-

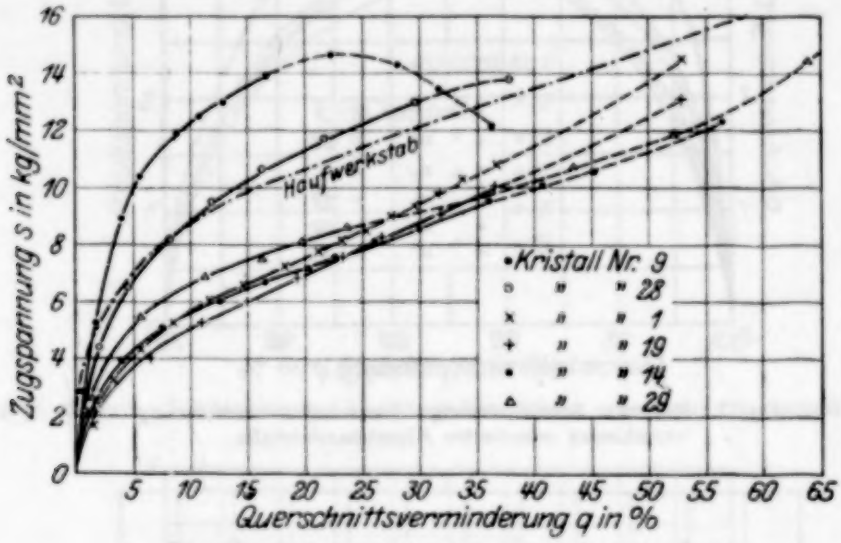


Fig. 11. Zugkurven verschiedener Aluminiumkristalle.

schiedenes Aussehen. Sie verlaufen innerhalb eines Bereiches von ± 40 Proz. um eine Mittelkurve.

Die Reduktion der Zugspannung auf die wirksame Schubspannung ist bei Kristallen schon mehrfach durchgeführt worden. Taylor und Elam[3]) geben in ihrer zweiten Arbeit für mehrere Aluminiumkristalle die Kurven: Schubspannung—Dehnung bis zum Einschnürbeginn, die sehr nahe zusammenfallen. Einige unserer diesbezüglichen Kurven in Fig. 12, die wegen des nicht weiter erforschten Einflusses des Einschnürvorganges ebenfalls nur bis zur Höchstlast geführt sind, gehen dagegen noch erheblich auseinander. Die Übereinstimmung bei Taylor und Elam ist danach nur zufällig und darauf zurückzuführen, daß

[1]) W. v. Moellendorff und J. Czochralski, ZS. d. Ver. d. Ing. **57**, 931—935, 1913.

[2]) P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1908; P. Ludwik und R. Scheu, Stahl und Eisen **43**, 999—1001, 1923; **45**, 373—381, 1925.

[3]) G. J. Taylor und C. F. Elam, a. a. O.

Kristalle solcher Orientierungen untersucht wurden, die sich auch nach unseren Versuchen sehr ähnlich verhalten. Immerhin zeigen die Kurven

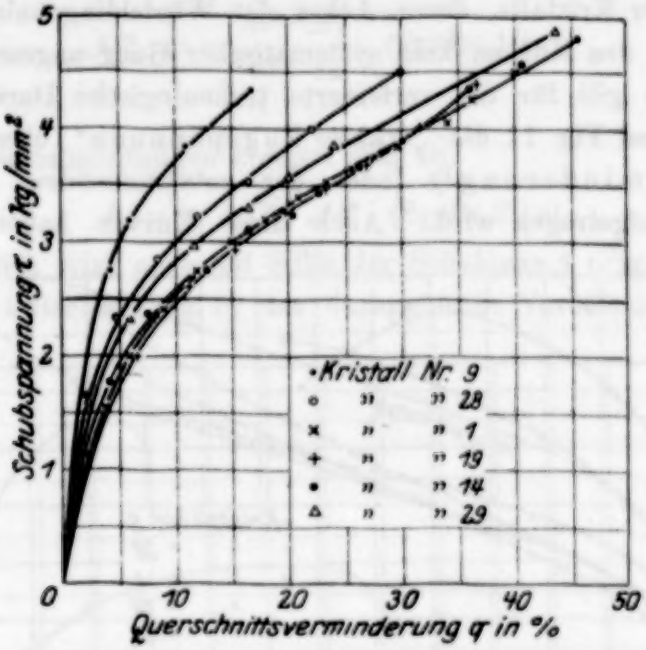


Fig. 12. Kurven: Schubspannung—Querschnittsverminderung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

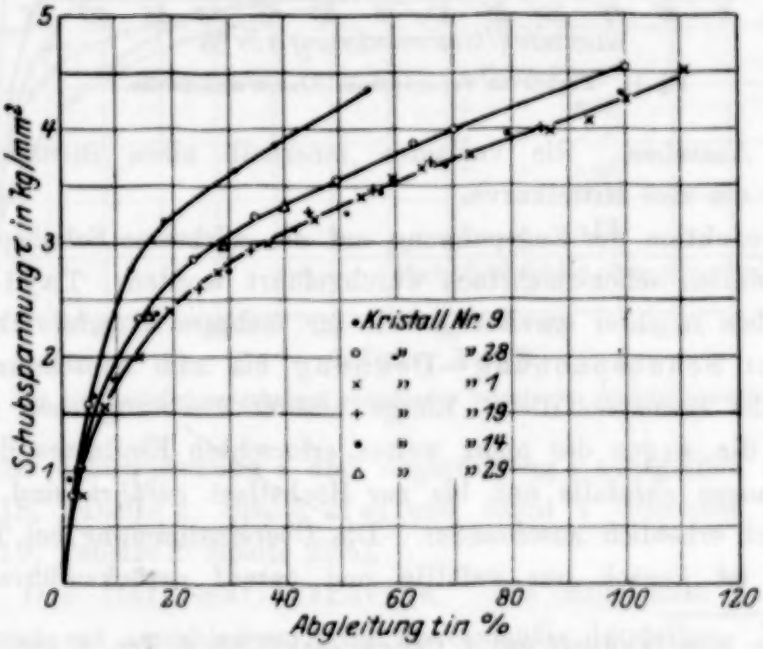


Fig. 13. Kurven: Schubspannung—Abgleitung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

in Fig. 12 schon einen ähnlichen Gang und liegen erheblich näher zusammen als in den technologischen Darstellungen. Die äußersten Kurven liegen etwa $\pm$ 25 Proz. von einer Mittelkurve entfernt.

Ein nur wenig abweichendes Bild ergibt sich, wenn man nach dem Vorgange von Schmid[1]) die Schubspannung in Abhängigkeit von

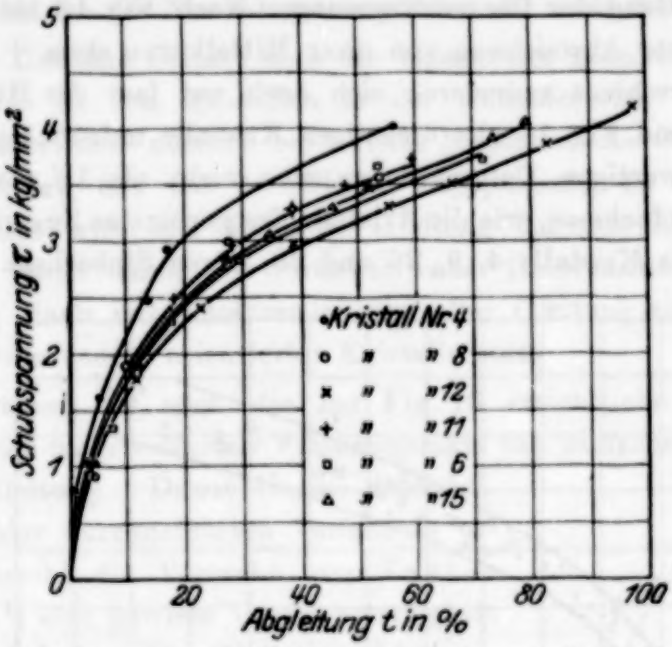


Fig. 14. Kurven: Schubspannung—Abgleitung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

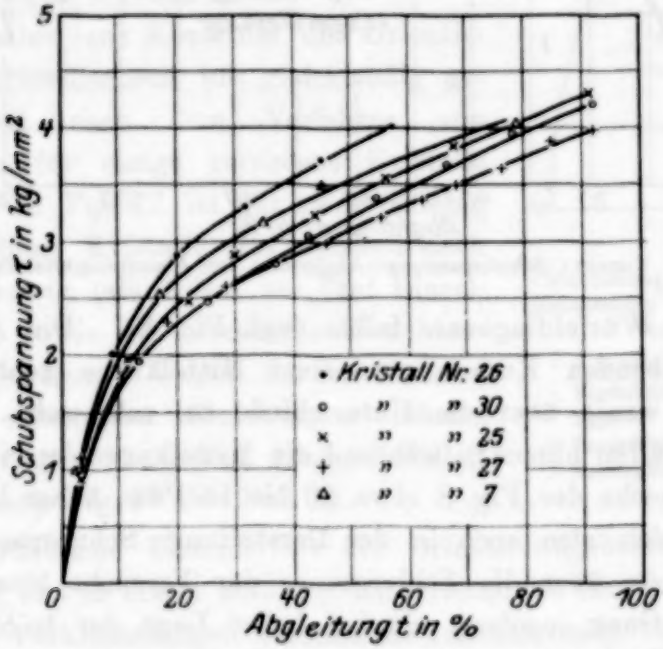


Fig. 15. Kurven: Schubspannung—Abgleitung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

der auf die Längeneinheit bezogenen Abgleitung aufträgt. Auf die Wiedergabe solcher Kurven sei daher verzichtet.

[1]) a. a. O.

Erst die Darstellung der Schubspannung über der kristallographischen Abgleitung (bezogen auf den Gleitflächenabstand 1) gibt einen höheren Grad der Übereinstimmung. Nach Fig. 13 bis 15 beträgt jetzt die äußerste Abweichung von einer Mittelkurve etwa $\pm$ 15 Proz.

Die Unterschiede reduzieren sich noch auf fast die Hälfte, wenn man entsprechend Fig. 16 alle diejenigen Kristalle unberücksichtigt läßt, die bei gleichwertigen Deformationen eine mehr als $1^1/_2$ mal so große Zugspannung aufnehmen, wie die Kristalle des geringsten Zugwiderstandes. Es sind dies die Kristalle 4, 9, 26 und 28, deren Stabachsen fast in die

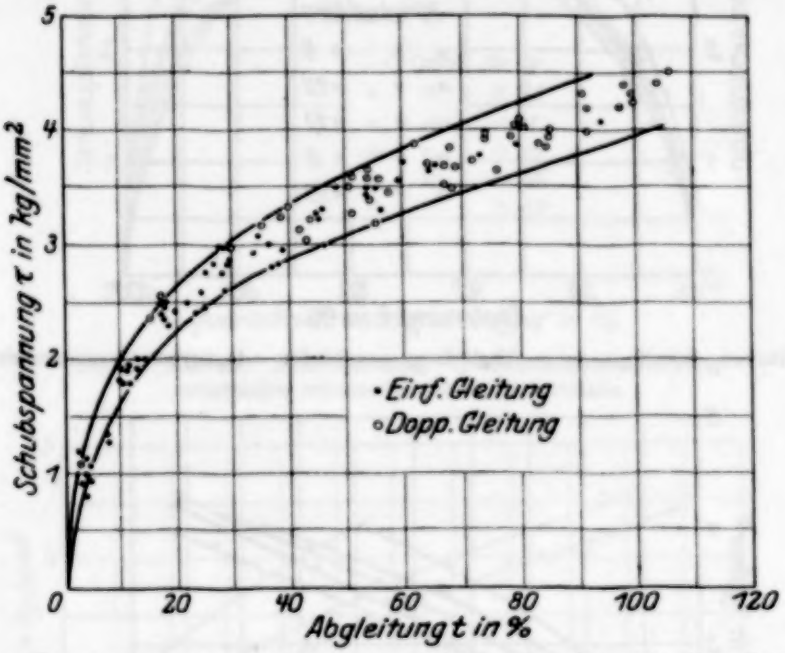


Fig. 16. Kurven: Schubspannung—Abgleitung von Aluminiumkristallen.

Richtung einer Würfeldiagonale fallen (vgl. Fig. 8). Die Abweichung der übrig bleibenden Kurven von einer Mittelkurve geht mit etwa $\pm$ 8 Proz. nur wenig über die Unterschiede bei sehr nahe beieinander liegenden Kristallen hinaus[1]), während die Mittelkurve der vier Kristalle in der Oktaederecke der Fig. 8 etwa 10 bis 15 Proz. höher liegt.

Es zeigt sich also auch in der Darstellung: Schubspannung—Abgleitung noch ein über die Fehlergrenze der Versuche hinausgehender systematischer Gang insofern, als bei hoher Lage der technologischen Kurven auch die Schubspannung (nach einer bestimmten Abgleitung)

[1]) Bemerkenswert erscheint hierbei noch die Tatsache, daß bei Kristallen mit verhältnismäßig großem Deformationswiderstand die Dehnung verhältnismäßig niedrig ist (vgl. Fig. 21 und 22); dies entspricht auch der technologischen Erfahrung.

verhältnismäßig hoch ist. Die Normalspannung auf der Gleitfläche ist gleichzeitig besonders niedrig. Die Versuche reichen indes nicht aus, um zu entscheiden, ob die Normalspannung hier der maßgebende Faktor ist.

Dieser Umstand erklärt auch die eigenartige geknickte Kurvenform in Fig. 13 bis 15 von Kristallen in der Oktaederecke. Bei einfacher Gleitung ändert sich nämlich bei solchen Kristallen die Orientierung der Kristalle derart, daß das Verhältnis: Zugspannung zu Schubspannung schnell größer wird, bei doppelter Gleitung dagegen in umgekehrtem Sinne. Es findet daher mit fortschreitender Deformation zunächst eine Entfernung, dann mit einsetzender doppelter Gleitung eine Annäherung an die Kurven anders orientierter Kristalle statt.

Zu betonen ist noch die aus Fig. 16 ersichtliche gute Übereinstimmung der umgerechneten Versuchspunkte für einfache mit denen für doppelte Gleitung. Damit ist die Berechtigung des hier durchgeführten Verfahrens erwiesen, obwohl die Versuche von Taylor und Elam[1]) eine gewisse Ungleichwertigkeit der beiden bei doppelter Gleitung wirksamen Gleitbewegungen ergeben haben.

Wir haben zur Kontrolle die Orientierung der Kristallachsen im gleichmäßig gereckten Teil nach dem Verfahren von Bridgman für einige zerrissene Kristalle bestimmt. In Fig. 17 ist für zwei beliebig herausgegriffene Kristalle das Fehlerdreieck der Orientierung (als Mittel aus fünf Einzelmessungen), sowie der berechnete Einschnürbeginn eingetragen. Wegen der im nächsten Abschnitt erläuterten Beziehungen müssen die beiden Lagen annähernd zusammenfallen, was auch nach Fig. 17 der Fall ist.

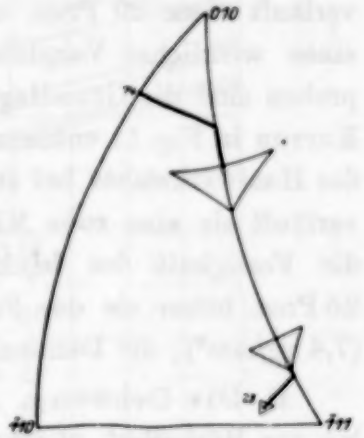


Fig. 17.
Orientierung der Kristallachse im gleichmäßig gereckten Teil der Kristallachse.
• Ausgangslage.
○ Berechneter Einschnürungsbeginn.
▽ Fehlerdreieck der Orientierungsbestimmung.

Die erhebliche Unsicherheit der Orientierungsbestimmung erklärt sich daraus, daß in einem deformierten Kristall die einzelnen Kristallteile infolge von Verkrümmungen verschieden reflektieren[2]). Eine Verzerrung des Gitters ist aber nicht nachweisbar, da die Winkel zwischen den

[1]) a. a. O.

[2]) H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, a. a. O.; G. Sachs u. G. Fiek, Der Zugversuch, S. 104. Leipzig 1926.

Kristallachsen unregelmäßig um 90° schwanken[1]). So ergaben die Einzelmessungen der 12 Achsenwinkel für den Kristall Nr. 14:

92, 88, 90, 88, 90, 86, 95, 90, 88, 90, 88, 90°;

für den Kristall Nr. 28:

85, 95, 90, 86, 95, 85, 94, 93, 91, 93, 92, 90°.

Im ganzen geht die Abhängigkeit der Kurven: Schubspannung —Abschiebung (Fig. 13 bis 16) von der Orientierung des Kristalles so wenig über die Genauigkeitsgrenze der Versuche hinaus, daß in erster Annäherung eine einzige Kurve für alle Kristalle als geltend angesehen werden kann. Es läßt sich aber auch die noch vorhandene Orientierungsabhängigkeit unschwer durch einen entsprechenden Ansatz berücksichtigen.

In Fig. 11 ist zum Vergleich mit den Kurven der Kristalle die Kurve eines feinkristallinen Stabes (gegl. 550°, 6 st.) eingezeichnet. Sie verläuft etwa 20 Proz. unter der Kurve des festesten Kristalls. Für einen wirklichen Vergleich zwischen Kristallen und Kristallhaufwerkproben sind die Grundlagen noch nicht geschaffen; doch läßt sich den Kurven in Fig. 11 entnehmen, daß bei gleichen Zugspannungen die Kurve des Haufwerkstabes bei etwa halb so großen Querschnittsverminderungen verläuft als eine rohe Mittelkurve der Kristalle[2]). Entsprechend liegt die Festigkeit des feinkristallinen Stabes mit 9,7 kg/mm² um etwa 25 Proz. höher als der Festigkeitsmittelwert der untersuchten Kristalle (7,4 kg/mm²); die Dehnungen verhalten sich umgekehrt.

D. Die Dehnung. Ein Aluminiumkristall dehnt sich annähernd bis zur Höchstlast gleichmäßig über seine ganze Länge[3]); bei weiterer Belastung beschränkt sich dagegen die Verformung auf eine zufällig bevorzugte Stelle, an der eine Einschnürung entsteht. Durch unmittelbare Beobachtung des Dehnungsvorganges läßt sich der Beginn der Ein-

---

[1]) Der abweichende Befund (bis 60°!) von J. Czochralski, Naturwiss. 12, 425—435, 455—464, 1925, nach einem grundsätzlich gleichen Verfahren konnte von uns in keinem Falle bestätigt werden.

[2]) Bei dem hexagonalen Zink sind die Unterschiede zwischen den Kurven der Kristalle und denen feinkristalliner Stäbe nach den Versuchen von M. Polanyi und E. Schmid (a. a. O.) von einer anderen Größenordnung als beim regulären Aluminium. Ähnliches gilt für die Rekristallisationsfähigkeit nach Deformationen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

[3]) Bei einigen Kristallen fiel die Dehnung von Anfang an ungleichmäßig aus, was wahrscheinlich durch geringe Verbiegungen vor dem Versuch verursacht ist. Eine erste Versuchsreihe fiel wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde sehr ungleichmäßig aus. Die Beziehung (1) gilt aber auch dann noch für kurze Meßlängen mit ausreichender Genauigkeit.

schnürung ebensowenig wie die Erreichung der Höchstlast genau festlegen. Nun gilt aber bis zum Beginn einer Einschnürung die aus der Volumenkonstanz hervorgehende Beziehung zwischen der Dehnung λ und der Querschnittsverminderung q:

$$q = \frac{\lambda}{1+\lambda}, \tag{1}$$

während darüber hinaus die Querschnittsverminderung sehr viel schneller wächst als die Dehnung. Die Nachprüfung dieser Beziehung in Fig. 18

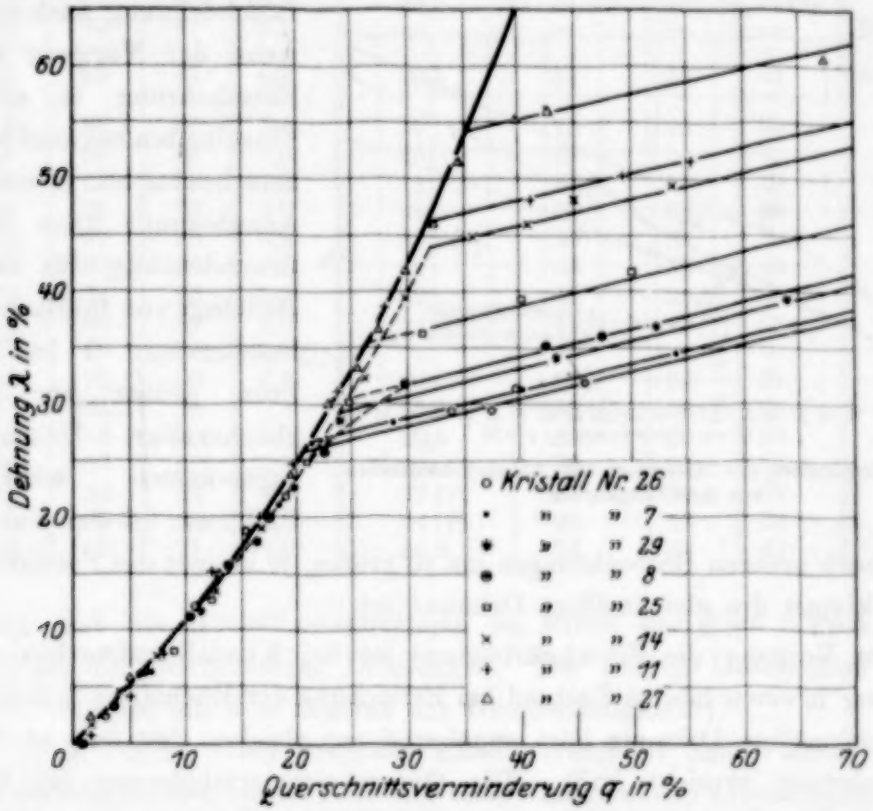


Fig. 18. Zusammenhang zwischen Dehnung (auf eine Meßlänge vom 5fachen Durchmesser) und Querschnittsverminderung von Aluminiumkristallen.

——— Theoretische Kurve für gleichmäßige Dehnung: $\lambda = \frac{q}{1-q}$.

für einige Kristalle zeigt, daß die Einschnürung so plötzlich einsetzt, daß der Abschluß der gleichmäßigen Dehnung mit guter Annäherung den Kurven in Fig. 18 entnommen werden kann.

Auch aus dem Querschnitt des Stabes in einiger Entfernung von der Bruchstelle kann bisweilen die gleichmäßige Dehnung bestimmt werden [1]).

[1]) F. Saeftel und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **17**, 155—161, 258—264, 294—298, 1925.

Doch ist dieses Verfahren hier wegen der verschiedentlich festgestellten Ungleichmäßigkeit in der Dehnung nicht angewendet worden. Die Übereinstimmung des berechneten Einschnürungsbeginnes mit der Orientierung des gleichmäßig gereckten Stabteiles in Fig. 17 beruht jedoch auf der angenäherten Gültigkeit dieser Beziehung.

Dagegen ist die Bruchdehnung eines Kristalles schwer eindeutig festzulegen, da die eigenartige Bruchform (Fig. 7) eine Messung willkürlich und unsicher macht. Eine physikalische Bedeutung gewinnt die Bruchdehnung auch erst, wenn der Vorgang der Einschnürung in allen Einzelheiten bekannt und berechenbar ist. In erster Annäherung kann die Bruchdehnung für eine Meßlänge von fünffachem Durchmesser 5 bis 10 Proz. größer als die gleichmäßige Dehnung angenommen werden. Und zwar ist der Unterschied nach unseren Beobachtungen um so größer, je kleiner die Festigkeit und je kleiner die gleichmäßige Dehnung ist.

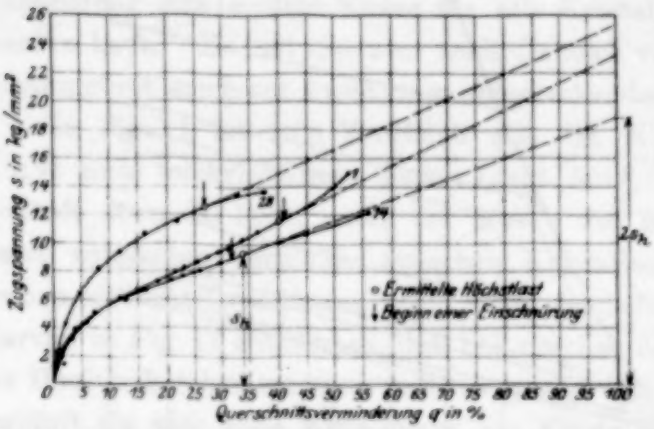


Fig. 19. Ermittelung der Höchstlast von Aluminiumkristallen aus ihren Zugkurven.

Der Vorgang des Einschnürbeginns ist bei Kristallhaufwerken als Übergang in einen labilen Zustand bei Erreichung der Höchstlast faßbar[1]). Die gleichmäßige Dehnung hört annähernd zur gleichen Zeit auf, zu der die Höchstlast erreicht ist[2]). Die Querschnittsverminderung bei Erreichung der Höchstlast läßt sich der Kurve: Zugspannung—Querschnittsverminderung mit einiger Sicherheit entnehmen. Im Höchstlastpunkte schneidet die Kurventangente auf der Ordinate $q = 100$ Proz. den doppelten Betrag der Zugspannung im Höchstlastpunkt ab[3]). In Fig. 19 ist dieses Verfahren für drei Kristalle der Fig. 11 durchgeführt.

Die in Tabelle 3 wiedergegebene Zusammenstellung der Höchstlastdehnungen mit den nach Fig. 11 ermittelten gleichmäßigen Dehnungen

---

[1]) P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, S. 20. Berlin 1908.
[2]) G. Sachs, Ber. Werkstoffausschuß V. D. E. Nr. 58, 1925.
[3]) G. Sachs, Mechanische Technologie. Leipzig 1925; G. Sachs und G. Fiek, a. a. O. S. 39.

Tabelle 3.

Festigkeitseigenschaften von Aluminiumkristallen.

Nr. des Kristalls	Winkel der Kristallachsen zu den drei Würfelachsen			Festigkeit σ_B	Gleichmäßige Querschnittsverminderung			Gleichmäßige Dehnung λ_g	Bemerkungen
					aus Beziehung zwischen λ u. q q_g	aus Höchstlast q_h	$\frac{q_g + q_h}{2}$		
	β_1	β_2	β_3	kg/mm²	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
1	43	49	80	6,9	41 ?	40,5	40,5	68	
4	53	57	58	10,7	15 ?	21 (?)	18 (?)	22 (?)	
5	20	70	87	6,2	—	—	—	—	Dehnt sehr ungleichmäßig
6	21	69	83	6,3	30,5	34	32	47	Dehnt ungleichmäßig
7	8	83	86	6,4	21	25	23	30	
8	41	59	68	8,0	23	25	24	32	
9	51	53	58	11,5	14	17,5	16	19	
11	31	61	78	7,0	31,5	34,5	33	43	
12	37	57	75	6,9	35,5 (?)	38	37	59	
14	10	80	90	6,1	32	34	33	49	
15	16	74	90	6,2	32	35	33,5	50	
19	26	65	87	6,3	37 (?)	41,5	40 (?)	67 (?)	
23	36	60	69	7,8[5] (?)	—	—	—	—	
24	20	72	80	6,5	22	25,5	24	31	
25	33	61	70	7,3	26,5	30 (?)	28 (?)	39	
26	42	56	62	8,9[5]	20,5	23	22	28	
27	22	69	82	5,9	35	39	37	59	
28	49	54	64	9,2	27 (?)	27	27	37	
29	—	89	90	6,6	24 (?)	26	25	33	
30	39	60	71	7,2	31,5	34	33	49	

zeigt, daß die Höchstlastdehnungen im Mittel um etwa 3 Proz. größer sind als die gleichmäßigen Dehnungen. Der geringe Unterschied erklärt sich zwanglos aus dem Einfluß der Geschwindigkeit [1]).

Der Beginn einer örtlichen Einschnürung ist damit schon aus den Kraftverhältnissen bei der Dehnung ohne Hinzuziehung kristallographischer Beziehungen ableitbar. Auf der Basis der kristallographischen Gesetzmäßigkeiten, die natürlich den Verlauf der Kurven bestimmen, gestaltet sich die Berechnung dieser Vorgänge erheblich verwickelter [2]).

Die zeichnerische Darstellung (Fig. 20 und 21) der Mittelwerte der gleichmäßigen Querschnittsverminderung und der hieraus nach Gleichung (1) rechnerisch ermittelten Werte der gleichmäßigen Dehnungen läßt wieder eine scharfe Abhängigkeit von der Orientierung erkennen. Die größten Dehnungswerte besitzen Kristalle in der Rhombendodekaederecke [3]), die

[1]) G. Sachs, Ber. Werkstoffausschuß V. D. E. Nr. 58, 1925.
[2]) G. J. Taylor und C. F. Elam, a. a. O.
[3]) Vgl. auch die Versuche von G. J. Taylor und C. F. Elam, a. a. O.

den größten Weg bei einfacher Gleitung zurücklegen, die kleinsten Dehnungswerte solche in der Oktaederecke.

E. Die Festigkeit. Beim Zugversuch geht die Kraft durch einen Höchstwert, der — auf den ursprünglichen Querschnitt bezogen — die technische Festigkeit darstellt. Die Festigkeit ist dabei nach den Ausführungen des vorhergehenden Abschnitts lediglich ein durch die Mechanik

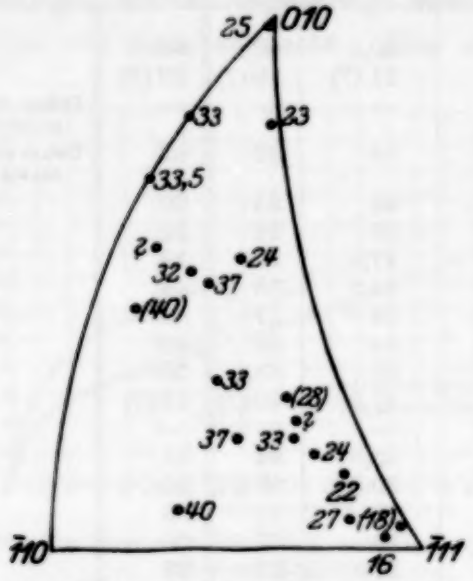


Fig. 20. Gleichmäßige Querschnittsverminderung der untersuchten Kristalle in Proz.

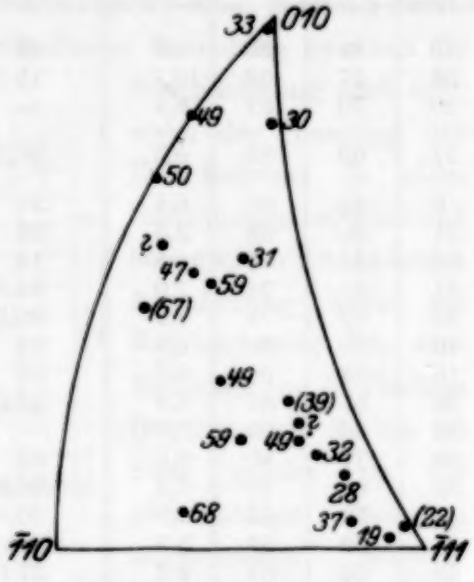


Fig. 21. Gleichmäßige Dehnung der untersuchten Kristalle in Proz.

des Zugversuchs ausgezeichneter Wert der Zugspannung. Die jeweilige spezifische Last, d. i. die technische Zugspannung[1]), ist nun in einem großen Formänderungsbereich in der Nähe der Höchstlast nur wenig von der Festigkeit verschieden. Daher müssen auch die Festigkeitswerte verschieden orientierter Kristalle annähernd die gleiche Abhängigkeit von der Orientierung aufweisen wie die wahren Zugspannungen nach einem bestimmten Abschiebungswert, der etwa den Dehnungen bei der Höchstlast entspricht.

Tatsächlich zeigen sogar entsprechend Fig. 22 die Festigkeitswerte annähernd die gleiche Verteilung, wie die Zugspannungen beim Beginn der Gleitung. Dies beruht wieder auf dem verhältnismäßigen großen Widerstand der Kristalle in der Oktaederecke. Zur Veranschaulichung der Übereinstimmung ist noch einmal in Fig. 23 die Umrechnungsschablone der Zugspannungen in Schubspannungen beigegeben.

---

[1]) Die wahre Zugspannung s unterscheidet also von der technischen σ durch Eingehen der Dehnung λ:

$$s = \sigma(1 + \lambda).$$

F. Die Bandbildung. Bei einfacher Gleitung verändert sich der Kreisquerschnitt in eine Ellipse, deren große Achse nahezu gleich dem Durchmesser des Kreises bleibt. Die rechnerische Behandlung in der ersten Mitteilung ergibt sogar eine Verbreiterung, die abhängig ist von der Orientierung des Kristalls; und zwar muß nach gleicher Dehnung die Verbreiterung um so größer ausfallen, je weiter der Kristall etwa von der Mitte des Grunddreiecks entfernt (nach der Würfel- und Oktaederecke hin) liegt.

Der Vergleich einiger Rechenwerte mit den beobachteten in Tabelle 4 ergibt keine gute Übereinstimmung. Statt der zu erwartenden

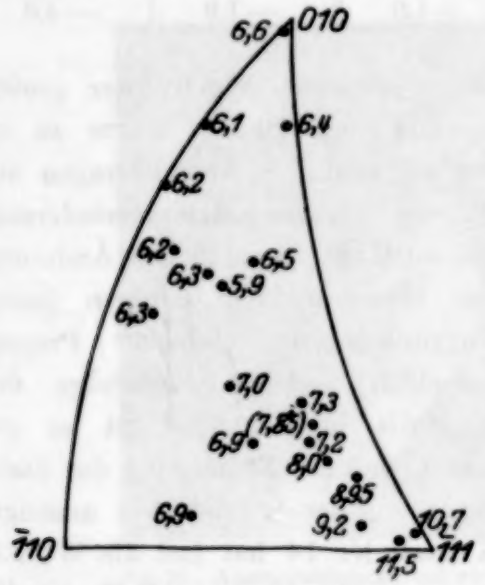


Fig. 22. Festigkeit der untersuchten Kristalle in kg/mm².

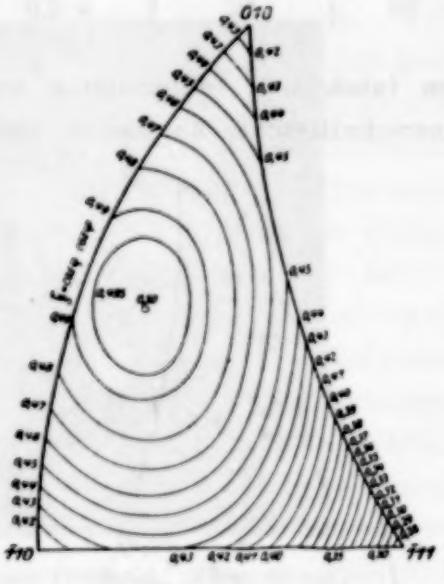


Fig. 23. Verhältnis zwischen wirksamer Schubspannung τ und Zugspannung σ.

Zunahme tritt sogar, wie Fig. 24 zeigt, bei Orientierungen in der oberen Hälfte des Grunddreiecks Abnahme ein. Der Einfachheit halber ist in Fig. 24 die Änderung der größten Abmessung in Prozenten bis kurz vor Erreichung der Höchstlast eingetragen. Auch hier liegt wieder eine deutliche Abhängigkeit von der Orientierung vor.

Dieser Befund kann nur so gedeutet werden, daß an der Kristalldeformation außer den aus mechanischen Überlegungen heraus zu erwartenden Gleitvorgängen noch auf anderen Gleitsystemen in geringem Maße Bewegungen stattfinden. Ihr Anteil beträgt allerdings nur einige Prozente und macht sich daher bei den hier durchgeführten Untersuchungen nicht störend bemerkbar.

Als Beweis für die Beteiligung mehrerer Gleitsysteme am Dehnungsvorgang können auch die in Tabelle 4 mitgeteilten Abweichungen zwischen

Tabelle 4.
Änderung der großen Hauptachse der Querschnittsellipse bei einfacher Gleitung.

Kristall-Nr.	Querschnittsverminderung q Proz.	Änderung der großen Achse		Abweichung des beobachteten vom errechneten Wert Proz.	Abweichung auf $q = 25$ Proz. reduziert
		Berechnet Proz.	Beobachtet Proz.		
14	12	+ 1,0	— 0,4	— 1,4	— 2,9
15	22	+ 0,7	— 1,2	— 1,9	— 2,1
19	27	0,0	— 0,9	— 0,9	— 0,8
11	24	+ 0,7	+ 0,5	— 0,2	— 0,2
1	34	+ 2,9	+ 0,8	— 2,1	— 1,5
28	12	+ 2,9	+ 1,0	— 1,9	— 4,0

den tatsächlich beobachteten und den errechneten Werten der großen Querschnittsachse angesehen werden. Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind die Abweichungen auf gleiche Querschnittsverminderung, d. i. auch annähernd gleiche Änderung der kleinen Achse bezogen (unter Zugrundelegung einfacher Proportionalität). Die Reihenfolge der Kristalle in Tabelle 4 ist so gewählt, daß die Entfernung der Stabachse von der Würfelachse ansteigt. Kristall Nr. 14 hat fast die Würfellage (vgl. Fig. 8), Kristall Nr. 28 die Oktaederlage; beide Kristalle bewegen sich damit an den Grenzen des Grunddreiecks. Dementsprechend ist bei diesen Kristallen die Bevorzugung der hauptsächlichen Gleitbewegung verhältnismäßig gering und die Abweichung vom Rechenwert in Tabelle 4 verhältnismäßig groß. Die Kristalle Nr. 10 und 11 liegen dagegen etwa in der Mitte des Grunddreiecks, wo die wirksame Gleitbewegung gegenüber den anderen möglichen viel geringere Spannungen verlangt. Der Rechenwert und der beobachtete Wert liegen daher auch nahe zusammen.

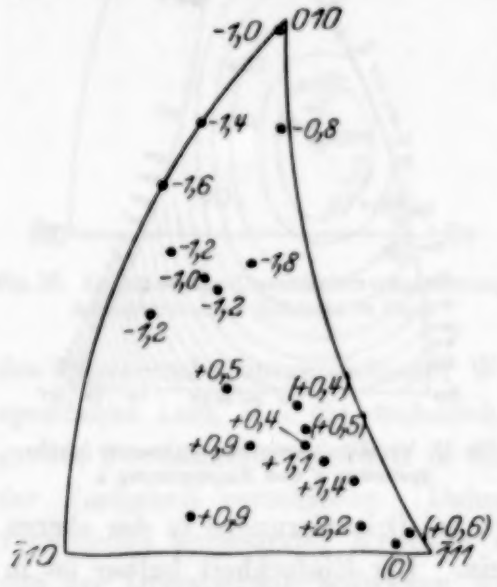


Fig. 24. Veränderung der Hauptachse der Querschnittsellipse bis zur Höchstlast in Proz.

Der verhältnismäßig einfache Gleitmechanismus, wie er von Taylor und Elam gefunden und hier mit Erfolg zur Auswertung der Versuche herangezogen worden ist, gilt jedoch nicht mehr bei höheren Temperaturen.

Etwa oberhalb 450° nimmt bei Dehnung der Querschnitt in allen Richtungen ab. Je nach der Orientierung wird er dabei elliptisch oder ziemlich kreisförmig. An Hand von Röntgenaufnahmen nach dem Drehkristallverfahren ergab sich, daß in dem einen Falle die Achse sich in die Nähe einer Würfelachse, im anderen Falle in die Nähe einer Würfeldiagonale einstellte. Ein solches Verhalten läßt sich unschwer auf das Zusammenwirken von 4 bzw. 3 Gleitbewegungen zurückführen. Näheres darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bei Raumtemperatur traten gelegentlich bei ausgezeichneten Orientierungen ähnliche Erscheinungen auf. In einem Falle konnte bei einem

Fig. 25. Aluminiumkristall mit vierzähligem Fließkegel. (Vergr. 4,0 mal.)

Vorversuch einwandfrei die Wirksamkeit von mehr als zwei Gleitsystemen festgestellt werden. Es handelte sich um einen Kristall, dessen Orientierung nachträglich röntgenographisch als nahezu parallel einer Würfelkante nachgewiesen wurde. In diesem Falle sind vier Gleitflächen mit je zwei Gleitrichtungen, also acht Gleitsysteme, gleichberechtigt. Der Fließkegel des zerrissenen Kristalls besitzt nun, wie Fig. 25 zeigt, eine vierzählige Achse, aber keine Symmetrieebene! Das bedeutet, daß von den acht möglichen und gleichwertigen Gleitbewegungen nur vier eingetreten sind, derart, daß auf jeder Gleitebene nur eine Gleitrichtung wirksam geworden ist. Hieraus ergibt sich die beobachtete Symmetrie.

Die Durchführung dieser Arbeit erfolgte mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften, der hierfür bestens gedankt sei.

Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes [1]).

Von **F. G. Houtermans** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. — (Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

Das bekannte kontinuierliche Spektrum des Quecksilberdampfes wird in Fluoreszenz bei Anregung mit der Quecksilberlinie λ 2537 Å untersucht. Dabei ergibt sich ein Unterschied in der Abklingungszeit für verschiedene Teile des Spektrums. Als Träger der Emission werden zwei Anregungszustände des Quecksilbermoleküls angenommen, die dem 2^3P_1- bzw. 2^3P_0-Zustand des Atoms energetisch benachbart sind. Die langwelligen Maxima des Spektrums bei λ 3300 Å und λ 4850 Å werden als Zerfallsleuchten angeregter Moleküle gedeutet.

Es ist nach den Untersuchungen von Hartley [2]), Eder und Valenta [3]), Stark [4]) u. a. bekannt, daß der Quecksilberdampf neben seinen bekannten Linienspektren eine Reihe, zum Teil vollkommen unaufgelöster Bandenspektren besitzt. Eine Gruppe von Banden, die deutlich in einzelne Linien auflösbar ist, und nach Hulthen [5]) und Kratzer [6]) dem Hg-H-Molekül zuzuschreiben ist, soll im folgenden nicht behandelt werden.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich vielmehr mit den unauflösbaren Banden des Quecksilberdampfes bzw. mit seinen wirklich kontinuierlichen Spektren, welche wir aber hier ebenfalls als „Banden" bezeichnen wollen. Dabei beschränken wir uns aber auch nur auf diejenigen von ihnen, welche sich durch das Licht der Resonanzlinie des Quecksilberatoms bei λ 2537 Å anregen lassen und auf der langwelligen Seite dieser Linie liegen. Es sind dies:

1. eine sowohl in Emission als auch in Absorption auftretende Bande, die in unmittelbarer Nachbarschaft der Linie λ 2537 Å scharf einsetzt und sich von da mit zunehmendem Quecksilberdampfdruck immer weiter nach langen Wellen bis ins Sichtbare erstreckt. Bei verhältnismäßig niedrigen Quecksilberdampfdrucken erscheint diese Bande zu einer diffusen Linie zusammengezogen, die deutlich von der Linie λ 2537 Å getrennt ist und bei λ 2539,4 Å liegt,

2. ein breites und sehr starkes kontinuierliches Emissionsmaximum bei etwa 3300 Å,

3. ein ebensolches Emissionsmaximum bei etwa 4850 Å, das auch das bekannte grüne Leuchten des Quecksilberdampfes hervorruft.

---

[1]) Göttinger Dissertation, 1. Teil.

[2]) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **76**, 428, 1905.

[3]) J. M. Eder und A. Valenta, Wied. Ann. **55**, 479, 1895.

[4]) J. Stark, Ann. d. Phys. **14**, 520, 1904.

[5]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.

[6]) A. Kratzer, ebenda **23**, 298, 1924.

Das Auftreten dieser „Banden" wurde in der elektrischen Entladung bei hoher Dampfdichte und geringen Stromdichten [Stark und Wendt][1]), bei Anregung mit Elektronenstoß [Grotrian][2]), in Fluoreszenz zuerst von Hartley, später noch von einer Reihe anderer Forscher, und schließlich bei dem reibungselektrisch erregten Leuchten siedenden Quecksilbers, beobachtet. Wood und van der Lingen[3]) haben dann die Anregungsbedingungen dieser Fluoreszenz genauer untersucht und fanden, daß alle oben genannten Banden gemeinsam in Fluoreszenz erscheinen bei Anregung mit Licht, das in die bei den Atomresonanzlinien λ 1849 Å und λ 2537 Å liegenden Absorptionsgebiete des Dampfes fällt. Bei Anregung mit der Linie λ 2537 Å selbst tritt, solange die Dampfdichte gering ist, nur Reemission dieser Linie, die wohlbekannte Resonanzfluoreszenz, auf, mit steigenden Dampfdrucken hingegen erscheinen neben dieser die oben genannten drei Banden in Fluoreszenz. Wood gibt — allerdings ausdrücklich nur für den Fall der Anregung durch den Aluminiumfunken, also hauptsächlich in dem kurzwelligen Absorptionsgebiet nahe λ 1849 Å — an, daß die erwähnte Bandenfluoreszenz nur dann auftritt, wenn sich der Quecksilberdampf im Zustand der Destillation befindet. Neuerdings ist diese Tatsache jedoch wieder angezweifelt worden[4]). Wie Meyer[5]) erwähnt, läßt sich sogar bei Zimmertemperatur, durch Anregung mit Licht der Linie λ 2537 Å, die grüne Bandenfluoreszenz hervorrufen, wenn durch Gegenwart von Stickstoff oder Helium (etwa im Betrage der von Stuart[6]) gemessenen Halbwertsdrucke, wie sie für die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz gefunden werden) für hinreichende Ansammlung von Quecksilberatomen in dem metastabilen 2^3P_0-Zustand gesorgt wird.

Eine weitere Eigentümlichkeit der durch Licht angeregten Bandenemission des Quecksilberdampfes ist, wie zuerst Phillips[7]) gezeigt hat, die außerordentlich lange Lebensdauer der Anregungszustände, die zur Bandenemission Anlaß geben. Diese ist von der Größenordnung bis zu etwa 10^{-3} sec. Und zwar erweisen sich, wie auch Lord Rayleigh[8])

---

[1]) J. Stark und G. Wendt, Phys. ZS. **14**, 561, 1913.
[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921.
[3]) J. St. van der Lingen und R. W. Wood, Astroph. Journ. **54**, 149, 1921.
[4]) N. Niewodniczanski, Nature **117**, 555, 1926.
[5]) E. Meyer, ZS. f. Phys. **37**, 639, 1926.
[6]) H. A. Stuart, ebenda **32**, 262, 1925.
[7]) F. S. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 39, 1913.
[8]) Lord Rayleigh, Luminous vapor in the mercury arc and the progressive change in its spectrum; Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 262. 1925.

für den Fall elektrischer Anregung im Lichtbogen gezeigt hat, sowohl die Linie λ 2537 Å selbst, wie auch die genannten drei Banden als phosphoreszierend.

Franck und Grotrian[1]) haben zuerst diese Tatsache mit den metastabilen Zuständen des Quecksilberatoms in Zusammenhang gebracht und das Nachleuchten auf den Zerfall angeregter metastabiler Quecksilbermoleküle zurückgeführt, der durch äußere Störung, wie durch Zusammenstöße oder durch ein äußeres starkes Magnetfeld, bewirkt wird. Die genannten Autoren fanden auch[2]), daß sogar im kalten, unangeregten Quecksilberdampf ein allerdings nur ganz geringer Prozentsatz von Hg_2-Molekülen vorhanden ist, der zur Absorption der Banden bei λ 2540 Å Anlaß gibt. Aus der Schwächung dieser Bande bei Überhitzung des Dampfes unter Konstanthaltung der Dichte konnte dann die Dissoziationsarbeit der Hg_2-Moleküle im Normalzustand zu etwa einer Kilokalorie oder etwa 0,04 Volt bestimmt werden. Koernicke[3]) hat in einer späteren Arbeit dieses letztere Resultat bestätigen können. Franck und Grotrian schließen nun aus dieser außerordentlich geringen Dissoziationsarbeit, daß die Energieniveaus des Leuchtelektrons im Hg_2-Molekül gegenüber denen des Hg-Atoms nur sehr geringe Unterschiede aufweisen, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund über den engen Zusammenhang einiger Banden mit Linien des Atoms.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit[4]) war es nun, die bei der durch die Linie λ 2537 Å angeregten Bandenfluoreszenz auftretenden Spektren mit den einzelnen Zuständen des Quecksilbermoleküls in Zusammenhang zu bringen.

Die benutzte Anordnung war im wesentlichen der von Phillips angegebenen, später auch von Wood[5]) und Franck und Grotrian verwandten, nachgebildet. In einem weiten, umgekehrten, U-förmig gebogenen Quarzrohr (Fig. 1) konnte durch Erhitzen des in dem einen Schenkel befindlichen Quecksilbers ein kontinuierlicher Quecksilberdampfstrom erzeugt werden; dieser wurde in dem kalten Schenkel kondensiert und floß durch ein enges Rückflußrohr in den heißen Schenkel zurück. Direkt oberhalb der Quecksilberoberfläche in dem heißen Schenkel wurde

[1]) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921.

[2]) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

[3]) E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

[4]) Die Resultate dieser Arbeit wurden auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 18. Juni 1926 vorgetragen.

[5]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **99**. 362, 1921.

mit dem Licht einer Quecksilberbogenlampe eingestrahlt. Diese war in der üblichen Weise, um Verbreitung und Selbstumkehr der Linie λ 2537 Å zu vermeiden, mit einem Magnetfeld versehen und durch Druckluft gekühlt. In dem Versuchsgefäß entsteht bei solcher Einstrahlung ein grünleuchtender Dampfstrahl, der sich bis in den kalten Teil des Rohres hinein erstreckt [1]). Das Verhalten bei Zusatz von Fremdgasen ist im einzelnen von Franck und Grotrian beschrieben worden. Bei Gaszusatz von einigen Millimetern (Luft, Wasserstoff, Stickstoff) wird das Leuchten des Dampfstrahles erheblich verstärkt, gleichzeitig aber erscheint der leuchtende Dampfstrahl wesentlich verkürzt. Bei etwa 12 mm Luftzusatz ist das Leuchten nur mehr in dem Teile des Rohres, der von dem erregenden Lichtbündel unmittelbar getroffen wird, vorhanden, zugleich wird es unabhängig vom Magnetfeld und Kühlung der Lampe infolge der Druckverbreiterung der Absorptionslinie. Ein Einfluß der Natur des zugesetzten Gases auf die Struktur des Spektrums konnte dabei nicht festgestellt werden. Wird die Temperatur des heißen Schenkels ohne Gaszusatz erhöht, so zeigt sich der gleiche Effekt wie bei Zusatz einer geringen Menge von Fremdgas: der Dampfstrahl leuchtet stärker und wird gleichzeitig verkürzt. Zugleich zieht sich dabei, da die erregende Strahlung wegen der höheren Dampfdichte weniger tief in das Rohr eindringt, das Leuchten immermehr an die Wand zurück und die ursprüngliche Volumenfluoreszenz geht in Oberflächenfluoreszenz über. Das Herauskommen der Bandenfluoreszenz scheint also nur vom Druck, wahrscheinlich nur vom Hg-Dampfdruck selbst abhängig zu sein, welcher durch den Zusatz des Fremdgases ja ebenfalls verändert wird.

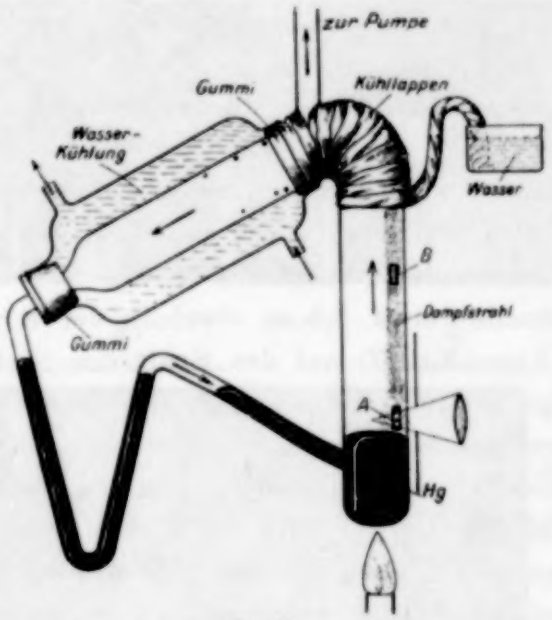


Fig. 1.

[1]) Durch Einschalten eines Kalkspatfilters von 6 mm Dicke in den primären Strahlengang wurde nachgewiesen, daß für die beobachtete Fluoreszenz im wesentlichen nur die Linie λ 2537 Å verantwortlich war und kürzere Wellen bei der Anregung keine merkliche Rolle spielten.

Daß im fluoreszierenden Gasstrahl selbst Fremdgas vorhanden ist, scheint uns zweifelhaft, da dieses durch den Quecksilberdampfstrahl dauernd weggespült werden muß. Durch Erhöhung des Quecksilberdampfdruckes selbst konnte die Fluoreszenz auch dann intensiv erhalten werden, wenn sich das Versuchsrohr bei einem Fremddruck $< 10^{-5}$ mm Hg dauernd an der Pumpe befindet. Hierdurch wird die Annahme widerlegt, daß es sich bei einzelnen Teilen der Bandenemission, insbesondere bei den langwelligen Maximis, um ein Spektrum einer Verbindung eines angeregten Hg-Atoms mit Fremdgasatomen handeln könnte.

Die Fluoreszenzerscheinung wurde mit einem großen Fuessschen Quarzspektrographen senkrecht zur Einfallsrichtung des Primärlichts photographiert. Um etwaige Unterschiede in der Dauer des Nachleuchtens bei verschiedenen Teilen des Fluoreszenzspektrums feststellen zu können, wurden zwei verschiedene Serien von Aufnahmen des Leuchtens gemacht. Dabei wurde entweder das Leuchten direkt innerhalb des erregenden Lichtbündels (Ausschnitt *A*, Fig. 1), oder aber das Leuchten des Dampfstrahles etwa 3,5 cm oberhalb der Eintrittsstelle des primären Lichtes (Ausschnitt *B*) auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, während der übrige Teil des Rohres abgeblendet war. Die Aufnahmen der Serie *B* wurden bei Zusatz von etwa 2 bis 3 mm Luft gemacht, während bei den Aufnahmen der Serie *A* das Leuchten durch 12 bis 14 mm Luftzusatz auf den von der Strahlung direkt getroffenen Teil des Rohres beschränkt war. Es wurde vorher durch eine Reihe von Aufnahmen bei Ausschnitt *A* und verschiedenen Zusatzdrucken von 1 bis 15 mm Luft konstatiert, daß eine Änderung in der Struktur des Spektrums mit dem Zusatzdruck nicht merklich ist. Es war zu erwarten, daß in den *B*-Aufnahmen der Teil der Fluoreszenzstrahlung vorherrscht, der eine besonders große Lebensdauer hat, während der kurzlebigere Teil der Fluoreszenz bereits merklich abgeklungen sein mußte. In den *A*-Aufnahmen dagegen mußten langlebige und kurzlebige Komponenten der Strahlung gleichermaßen vorhanden sein.

Das Ergebnis der beiden Aufnahmegruppen zeigen die Spektrogramme (Fig. 2, *A* und *B*). Die einzelnen Aufnahmen jeder Reihe sind mit verschiedenen Belichtungszeiten im Verhältnis 1 : 2 gemacht. *A* zeigt das bekannte kontinuierliche Spektrum des Quecksilberdampfes, wie es auch, mit elektrischer Anregung oder bei Bestrahlung mit Licht des Aluminiumfunkens [vgl. z. B. Lord Rayleigh][1]) erhalten wird: ein

[1]) Lord Rayleigh, The continuous spectrum of mercury vapor in relation to the Resonance line 2536,52 Å. Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 456, 1926.

starkes kontinuierliches Band, das bei λ 2537 Å scharf einsetzt und sich von da nach langen Wellen bis ins Sichtbare erstreckt, ferner zwei breite Maxima bei etwa λ 3300 Å und λ 4850 Å, wovon, wie besonders aus den weniger belichteten Aufnahmen hervorgeht, das letztere wesentlich stärker ist, trotz der in diesem Spektralgebiet geringeren Empfindlichkeit der photographischen Platte. Alle Linien außer λ 2537 Å selbst sind

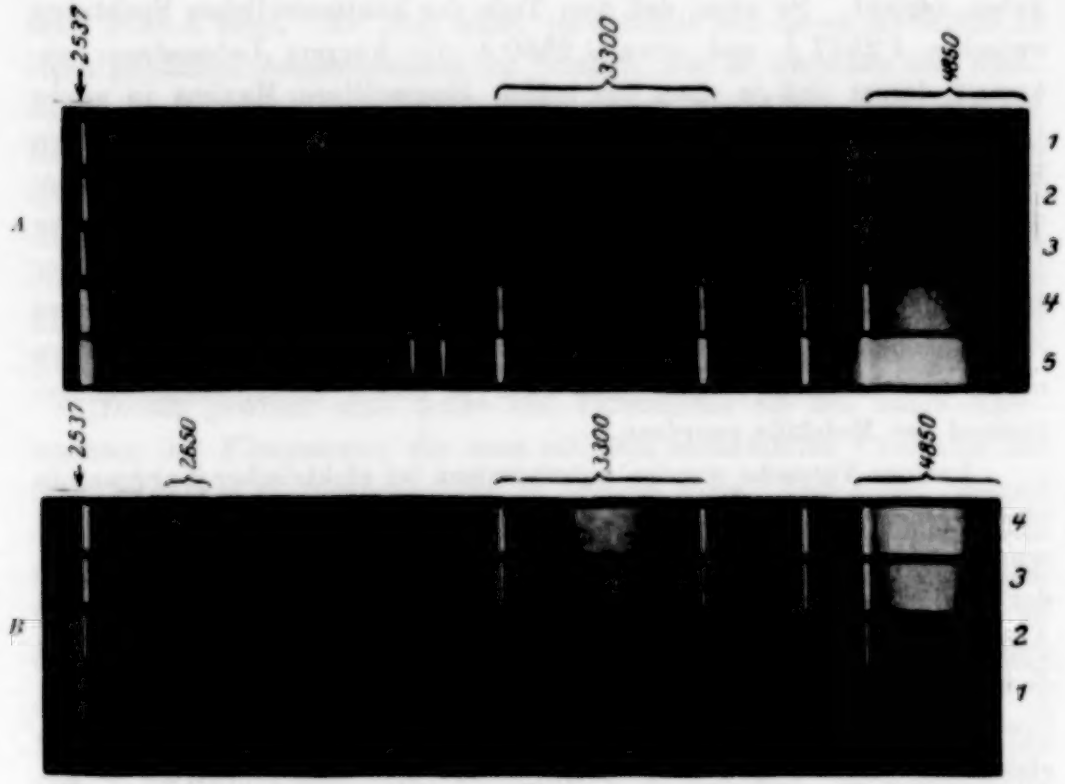


Fig. 2.

A: Fluoreszenz im Einstrahlraum: Nr. 1 bis 5: $^1/_2$ h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h Belichtungszeit.
B: Fluoreszenz im oberen Teil des Rohres: Nr. 1 bis 4: $^1/_2$ h, 1 h, 2 h, 4 h Belichtungszeit.

durch Streulicht der Quecksilberlampe an den Wänden des Versuchsrohres verursacht, wie aus Kontrollaufnahmen ohne Heizung hervorgeht. Die mit *B* bezeichneten Aufnahmen, die einige Zentimeter oberhalb der Eintrittsstelle des Primärlichts an dem leuchtenden Dampfstrahl gemacht sind, zeigen ein wesentlich anderes Bild: Der Einsatz des kontinuierlichen Spektrums bei 2537 Å ist äußerst schwach und erst bei einer Wellenlänge von etwa λ 2640 bis 2650 Å erfolgt ein merklich intensiverer Einsatz[1]) eines nach langen Wellen laufenden kontinuierlichen Spektrums, der als flaches Maximum bei dieser Wellenlänge erscheint. Die beiden

[1]) Dies kommt bei der Reproduktion nicht gut heraus, ist aber auf den Originalplatten sehr deutlich.

im langwelligeren Gebiet liegenden flachen Maxima bei 3300 Å und λ 4850 Å sind hier beide etwa gleich stark, d. h., das bei λ 3300 Å liegende hat gegenüber dem grünvioletten Maximum, im Vergleich zu den *A*-Aufnahmen, merklich an Intensität gewonnen. Hieraus folgt also, daß in der Tat ein Unterschied in der Lebensdauer der Anregungszustände, die zur Emission der verschiedenen Teile des Spektrums Anlaß geben, besteht. So zwar, daß dem Teile des kontinuierlichen Spektrums zwischen λ 2537 Å und etwa λ 2650 Å die kürzere Lebensdauer zukommt, ferner daß je eines der beiden langwelligen Maxima in seiner Intensität gekoppelt erscheint mit je einer bei kurzen Wellen einsetzenden Emission. Das Maximum in Grünviolett ist dabei bezüglich der Dauer des Nachleuchtens mit der Bande bei λ 2537 Å, das im langwelligen Ultraviolett bei etwa λ 3300 Å gelegene Maximum dagegen mit der Bandeneinsatzstelle bei etwa λ 2650 Å verknüpft. Auf Grund dieses Zusammenhanges möchten wir daher je zwei derart gekoppelte Emissionen einem gemeinsamen Träger, und zwar je einem Elektronenanregungszustand des Moleküls zuordnen.

Analoge Versuche wurden unternommen bei elektrischer Anregung in elektrodenloser Entladung, wobei das gleiche Versuchsgefäß verwendet wurde, wie in den Fluoreszenzversuchen, mit dem Unterschied, daß an der Stelle des Rohres, wo in jenen das primäre Lichtbündel eintrat, zwei Außenelektroden angebracht waren; auch dabei wird das Leuchten von dem destillierenden Dampf über ein großes Stück mitgenommen. Die Spektrogramme des äußerst intensiven Leuchtens zwischen den Außenelektroden selbst zeigen — natürlich neben dem Linienspektrum — genau das gleiche Aussehen wie die Fluoreszenzaufnahme (*A*) innerhalb des erregenden Lichtbündels. In dem durch Destillation mitgenommenen Leuchten jedoch zeigt sich ebenfalls, wie bei der Fluoreszenzanregung (Aufnahme *B*), ein Maximum bei etwa λ 2650 Å, wenn auch bei elektrischer Anregung die Erscheinung weit weniger deutlich ist als in Fluoreszenz, was wohl daher rührt, daß die Entladung, wenn auch schwächer, in die oberen Partien des Rohres übergreift. Diese letzteren Versuche berühren sich eng mit Versuchen von Lord Rayleigh, in welchen er das Leuchten des Quecksilberdampfes, der aus einem Lichtbogen heraus destilliert, untersucht. Unsere Versuche stimmen mit den seinen vollkommen überein, soweit das Spektrum des Leuchtens in der Nähe des Bogens in Frage kommt, während die Änderung der Bandenemission bei Alterung des Dampfes in seinen Versuchen nur undeutlich zum Ausdruck kommt, obwohl das Übergreifen der Entladung in die fraglichen Partien des

Rohres behindert wurde. Der Grund dafür mag darin liegen, daß die Lichtschwäche der Erscheinung in diesen Partien des Rohres keine Spektralaufnahmen mit größerer Dispersion gestattete.

Zur Deutung der Ergebnisse scheint die Tatsache bemerkenswert, daß der Bandeneinsatz bei etwa λ 2650 Å in unmittelbarer Nachbarschaft der durch das Auswahlverbot verbotenen Quecksilberatomlinie $1\,^1S - 2\,^3P_0$ bei λ 2656 Å liegt. Es liegt nahe, jene Bande mit dieser Atomlinie in einen ähnlichen Zusammenhang zu bringen, wie er zwischen den Resonanzlinien λ 1849 Å und λ 2537 Å und den an diese Linie anschließenden Banden besteht. Demgemäß wären die Elektronenanregungszustände im Quecksilbermolekül durchaus analog den Anregungsniveaus im Quecksilberatom. Von diesen Niveaus kommen bei Anregungen mit λ 2537 Å vor allem die dem $2\,^3P_1$- und $2\,^3P_0$-Zustand des Atoms entsprechenden Elektronenniveaus des Hg_2-Moleküls in Frage, da die eingestrahlte Energie zur Anregung höherer Zustände nicht ausreicht.

Damit gewinnt man sofort ein Verständnis für das lange Nachleuchten der Fluoreszenz, die man mit dem metastabilen Charakter des $2\,^3P_0$-Zustandes in Zusammenhang zu bringen hätte. Daß dieser Zustand überhaupt zu einer Lichtemission Veranlassung geben kann, mag daran liegen, daß die Metastabilität des Terms im Molekularzustand unter dem Einfluß des Feldes des Molekülpartners weniger ausgesprochen ist, so daß schon bei geringfügigeren Störungen, als sie für das Atom nötig sind [1]), Emission erfolgen kann. Außerdem bestünde wohl noch die Möglichkeit, daß der $2\,^3P_0$-Zustand im Molekül aus den genannten Gründen keinen metastabilen Charakter mehr aufweist. In diesem Falle wäre das Nachleuchten zu erklären durch eine Wirkung von Stößen angeregter Atome im $2\,^3P_0$-Zustand, die zur Bildung von Molekülen des entsprechenden Zustandes führt. Ganz analog hierzu wird dann die Bande bei λ 2537 Å und das mit ihr gekoppelte Maximum im Grünviolett dem $2\,^3P_1$-Zustand des Moleküls zugeordnet. Daß diese Emissionen ebenso wie auch die Linie λ 2537 Å selbst auch noch im Nachleuchten auftreten, obwohl doch der $2\,^3P_1$-Zustand keinen metastabilen Charakter zeigt, ist wohl damit zu erklären, daß dieser Zustand durch Zusammenstöße im $2\,^3P_0$-Zustand befindlicher Moleküle unter Aufnahme der sehr geringen Energiedifferenz aus der thermischen Energie dauernd, auch in den oberen Teilen des Rohres, nachgebildet wird.

Damit wäre eine Möglichkeit gegeben, Lichtemission in der Gegend der Linie λ 2537 Å und bei λ 2650 Å zu deuten. Auf weitere Einzel-

[1]) M. Fukuda, Tokyo Scient. Pap. Phys. Chem. Res. Inst. 4, 171, 1926.

heiten werden wir zurückkommen. Es bleibt jedoch noch zu erklären, warum jedem dieser Übergänge ein weit nach langen Wellen verschobenes Emissionsmaximum zugeordnet ist. Zunächst soll auf eine von Pringsheim[1]) erwähnte Erklärungsmöglichkeit eingegangen werden, die erwähnten Maxima mit den Atomlinien bei λ 3131 Å bzw. λ 4358 Å in Zusammenhang zu bringen. Diese Annahme scheint aber insofern auf unüberwindliche Schwierigkeiten zu stoßen, als zur Anregung dieser Linie und damit der energetisch benachbarten Banden weit größere Energien, — nämlich etwa 8,8 bzw. 7,7 Volt — erforderlich wären, als die Anregungsenergie des Atoms von 4,9 Volt, die, wie die Fluoreszenzversuche zeigen, zur Anregung dieser Maxima genügt. Auch an eine etwaige mehrfache Anregung im Sinne der Versuche von Füchtbauer[2]) und Wood[3]) oder der Versuche über Ionisierung des Quecksilberdampfes durch Licht[4]) kann nicht gedacht werden, da dann die Bandenemission unbedingt von den, in sensibilisierter Fluoreszenz erscheinenden, entsprechenden Quecksilberatomlinien begleitet sein müßte, was, wie aus den Arbeiten von Wood, Lord Rayleigh[5]) und anderen hervorgeht, sicherlich nicht der Fall ist. Hingegen lassen sich die beiden langwelligen Maxima verstehen, wenn man sich der erwähnten Hypothese von Franck und Grotrian anschließt, die die Lichtemission zurückführen auf einen Zerfall angeregter Hg_2-Moleküle in zwei normale Atome, und dabei die Erfahrungen berücksichtigt, die über photochemische Dissoziation homöopolarer Moleküle durch Lichtabsorption in einem Elementarakt unterdessen gemacht worden sind. Franck[6]) hat darauf hingewiesen, daß homöopolaren Molekülen durch Lichtabsorption so viel Schwingungsenergie übermittelt werden kann, daß das Molekül dissoziiert, wenn mit dem Elektronensprung die Bindung des Moleküls sich wesentlich ändert. Beispiele hierfür bilden die Absorptionsspektren der Halogene[7]) und des Sauerstoffs[8]), sowie ein im kurzwelligen Ultraviolett

[1]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl., Berlin. Springer, 1923, S. 61.

[2]) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.

[3]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 679, 1924 und Phil. Mag. **50**, 774, 1925.

[4]) P. Pringsheim, Lichtelektrische Ionisierung von Gasen. Ergebnisse d. exakten Naturwiss. **5**, Berlin, Springer, 1926, S. 156.

[5]) l. c., vgl. Note 1, S. 144.

[6]) J. Franck, Elementarprozesse photochemischer Reaktionen, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926 und Transact. Farad. Soc. **21**, Part. 3, 1925.

[7]) H. Kuhn, Absorptionsspektren und Dissoziationswärme von Halogenmolekülen, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

[8]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

gelegenes Emissions-, sowie ein neuerdings von Dieke und Hopfield beobachtetes Absorptionsspektrum des Wasserstoffs [1]). Man beobachtet, daß das Bandensystem, das zu einem Elektronensprung gehört, eine Bandkantenkonvergenzstelle zeigt, an die sich ein kontinuierliches Spektrum anschließt. Im Falle der Halogene ergab sich nach den Untersuchungen von Pringsheim [2]), Mecke [3]) und einer neuerdings erschienenen Arbeit von Kuhn [4]), daß mit dem Elektronensprung die Bindung sich so stark ändern kann, daß das Maximum der Absorption weit entfernt von der Bandenkonvergenzstelle im kontinuierlichen Gebiet liegen kann. Im Falle des Chlors liegt es z. B. um einen Betrag von etwa 1400 Å entfernt von der Konvergenzstelle. Da es sich in dem genannten Falle um Absorptionsspektren handelt, bedeutet das, daß das Cl_2-Molekül durch Bestrahlung mit Licht des entsprechenden Wellenlängengebietes besonders häufig in ein normales und ein angeregtes Atom zerfällt, die sich mit einer relativen Translationsenergie von etwa 1,1 V trennen. Im Falle des hier betrachteten Prozesses würde es sich dann um den mehr oder weniger spontanen Zerfall angeregter Hg_2-Moleküle handeln, bei dem die zur Verfügung stehende Anregungsenergie E aufgeteilt wird in ausgestrahlte Energie einerseits und Dissoziationsarbeit des normalen Moleküls D_{1^1S} plus relativer Translationsenergie U_r der auseinanderfahrenden Atome andererseits:

$$E = D_{1^1S} + U_r + h\nu,$$

wobei für U_r bestimmte, durch die Änderung der Bindung bedingte Werte besonders wahrscheinlich sind. Da die Banden des Quecksilbermoleküls sich nicht auflösen lassen, läßt sich nicht angeben, um wieviel die Bindungsenergie in den verschiedenen Anregungszuständen relativ zum Normalzustand sich ändert. Aber das Beispiel des Chlors lehrt, daß Änderungen von einer solchen Größenordnung vorkommen können, daß mit der größten Wahrscheinlichkeit ein Auseinanderfliegen mit einer relativen kinetischen Energie bis zu mehreren Volt vorkommen kann. Die Lage des Emissionsmaximums bei etwa λ 3300 Å, das wegen seiner Koppelung in der Intensität mit der Emission bei λ 2650 Å dem Übergang vom $2\,^3P_0$-Zustand zugeordnet werden kann, deutet an, daß bei diesem Übergang ($2\,^3P_0 - 1\,^1S$) im Molekül die Bindung sich weniger

[1]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Americ. **12**, 238, 1926 und G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926.
[2]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **5**, 130, 1921 und **7**, 216, 1921.
[3]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
[4]) l. c.

stark ändert, als beim Übergang $2\,^3P_1 - 1\,^1S$, mit dem das grünviolette Maximum gekoppelt ist; denn dieses Maximum liegt von dem ihm zugeordneten Bandeneinsatz um einen wesentlich größeren Abstand entfernt.

Zur Illustration dieser Hypothese möge eine ungefähre graphische Darstellung (Fig. 3) der Energieverhältnisse dienen, wobei aber zu bemerken ist, daß dieser nur rein qualitative Bedeutung zukommen kann,

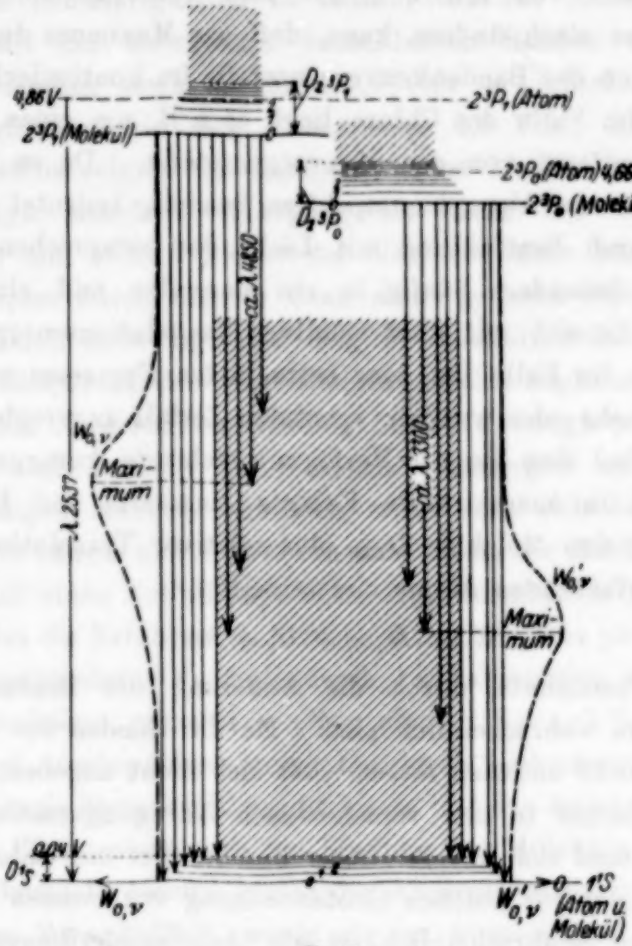


Fig. 3.

da die genauen Energiewerte der Dissoziationsarbeiten und der Elektronenniveaus des Moleküls aus den angeführten Gründen den Spektren nicht entnommen werden können. Die ausgezogenen langen horizontalen Linien bedeuten dabei die Elektronenanregungsniveaus des Moleküls, die gestrichelten die des Atoms. Der besseren Übersicht halber ist der $2\,^3P_1$-Zustand links, der $2\,^3P_0$-Zustand rechts bezeichnet. Über die Elektronenanregungsniveaus, die dem schwingungs- und rotationslosen Molekülzustand entsprechen, sind einige Oszillationsniveaus eingezeichnet, zwischen die sich noch die einzelnen Rotationsniveaus lagern, die uns

aber hier nicht interessieren. Im Abstand der zu den verschiedenen Elektronenniveaus gehörenden Dissoziationsarbeit D_n oberhalb jedes dieser Elektronenniveaus konvergieren die Oszillationszustände, und daran schließt sich ein Kontinuum an, das der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit der Zustände zweier mit verschiedener kinetischer Energie auseinanderfliegender Atome entspricht. Fassen wir einen einzelnen Anregungszustand, z. B. den schwingungslosen, ins Auge, so sind von diesem aus Sprünge zu allen möglichen Zuständen, die zum Grundniveau des Leuchtelektrons gehören, insbesondere auch solche ins Kontinuum, möglich. Einige solcher Sprünge sind in der Figur durch Pfeile angedeutet. Die relative Wahrscheinlichkeit dieser Sprünge untereinander, von einem Anregungszustand n aus, wird nach dem oben Gesagten durch das Maß der Änderung der Bindung beim Elektronensprung bedingt. Diese Emissionswahrscheinlichkeit $W_{n,\nu}$ hat ein Maximum für eine ganz bestimmte relative Energie U_ν der auseinanderfliegenden Atome. Denken wir uns diese Wahrscheinlichkeit in horizontaler Richtung für jeden Anregungszustand in Abhängigkeit von der Sprunghöhe, und damit der emittierenden Frequenz aufgetragen, so erhalten wir Kurven, die für die Verteilung der spektralen Emission eines einzelnen Anregungszustandes maßgebend sind. Je eine solche Kurve, und zwar die für $W_{0,\nu}$ ist als Beispiel rechts und links in der Figur eingezeichnet; sie sind ganz analog den Absorptionskurven der Halogene. Um das Gesamtbild des Fluoreszenzspektrums zu erhalten, brauchen wir nur die zu allen n Einzelzuständen jedes Elektronenniveaus des angeregten Moleküls gehörigen W_ν-Kurven unter Berücksichtigung der Häufigkeit dieser Zustände zu superponieren. Nun wissen wir nichts über die Art der Änderung dieser Emissionswahrscheinlichkeitskurven der einzelnen Anregungszustände mit deren Oszillationsquantenzahl. Wohl aber können wir aus der Art der Anregung etwas über deren Häufigkeitsverteilung sagen. Denn die Bildung angeregter Moleküle wird ja mindestens zum großen Teil durch Stoßprozesse erfolgen, bei denen angeregte Atome beteiligt sind, und zwar ist für die zum $2\,^3P_0$-Niveau des Moleküls gehörigen Oszillationszustände nur diese Entstehungsart möglich; aber auch für die Anregungszustände, die zum $2\,^3P_1$-Elektronenniveau des Moleküls gehören, spielt neben der Absorption von Licht durch unangeregte Moleküle die erwähnte Art der Energieübertragung eine wichtige Rolle, wie experimentell daraus hervorgeht, daß die Bandenfluoreszenz erheblich durch Kühlung der anregenden Quecksilberlampe verstärkt wird, so daß sicherlich ein großer Teil der von Molekülen ausgestrahlten Energie von Atomen absorbiert worden

ist. Ob dabei die Energieübertragung von Atomen auf Moleküle durch eine Art sensibilisierter Fluoreszenz der Moleküle, also durch Stöße zweiter Art oder durch Molekülbildung seitens angeregter Moleküle besorgt wird, ist hierfür gleichgültig. Nun wissen wir aus einer Reihe von Arbeiten über Stöße zweiter Art, daß diese um so wahrscheinlicher sind, je geringer die Energiemengen sind, die dabei in Translationsenergie umgesetzt werden. Wir können daraus für unseren Fall schließen, daß diejenigen Oszillationszustände des Moleküls, deren Energie mit der der entsprechenden Atomzustände genau übereinstimmt oder nur wenig darunter liegt, besonders häufig erzeugt werden. Diese Häufigkeitsverteilung muß nun berücksichtigt werden bei Gewinnung der Kurve der Gesamtemission durch Superposition der zu den einzelnen Anregungszuständen gehörigen Emissionskurven. Dabei ist es sehr wohl verständlich, daß in der Gesamtfluoreszenzkurve ein erneuter Anstieg der Intensität in unmittelbarer Nähe der Atomlinie λ 2537 Å bzw. in der Nähe der Atomlinie, die bei λ 2656 Å liegen würde, wie er in den Spektralaufnahmen sichtbar ist, zum Ausdruck kommt.

Zuletzt mögen noch einige Absorptionsversuche kurz erwähnt werden, die mit der Absicht unternommen wurden, die Umkehrung eines Teils der hier betrachteten Emissionsprozesse in Absorption nachzuweisen. Die der Bandenemission bei etwa λ 2650 Å entsprechende Molekülabsorption konnte jedoch nicht gefunden werden, da bei den Dampfdrucken, bei denen sie zu erwarten wäre, die an λ 2537 Å anschließende Absorptionsbande bereits so weit nach langen Wellen ausgedehnt ist, daß sie die fragliche Stelle überdeckt. Diese Absorptionsbande, die bei λ 2537 Å bzw. λ 2540 Å einsetzt und bei hohen Drucken Breiten von mehreren hundert Ångström erreicht, kann jedoch leicht als Umkehrung des oben beschriebenen Emissionsvorganges dahin gedeutet werden, daß zwei mit relativer kinetischer Energie aufeinander zufliegende unangeregte Atome unter Lichtabsorption im Zustand des Zusammenstoßes sich zu einem angeregten Molekül vereinigen. Diese Anschauung wird dadurch erhärtet, daß gezeigt werden konnte, daß in dieser Absorptionsbande schon, sobald sie größere Breite erreicht hat (bei einer Dichte von etwa 1 Atm. Quecksilberdampfdruck), eine Abnahme der Absorption bei Überhitzung des Dampfes von 360° C bis 1000° C unter Konstanthaltung der Dichte nicht mehr merklich ist. Dies wäre aber, wenn es sich um eine echte Molekülabsorption handelte, wegen der Dissoziation der absorbierenden Moleküle zu erwarten und ist auch, solange die Absorptionsbande bei λ 2540 Å schmal ist, leicht nachweisbar. Ein Auftreten der

beiden langwelligen Maxima der Bandenfluoreszenz ist in Absorption natürlich nicht zu erwarten, da bei den praktisch anwendbaren Temperaturen die dazu nötigen Translationsenergien viel zu klein sind.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß das Spektrum im Nachleuchten des Quecksilberdampfes aus zwei Teilen verschiedener Leuchtdauer besteht, von denen der eine, kurzlebigere, bei 2537 Å eine schwächere Emission zeigt und ein starkes Maximum bei etwa 4850 Å besitzt, während der andere, langlebigere Teil, wiederum schwach bei etwa 2560 Å einsetzt und ein starkes Maximum bei etwa 3300 Å hat. 2560 liegt in unmittelbarer Nachbarschaft der „verbotenen" Quecksilberlinie $1\,S - 2\,P$ (2656 Å).

2. Es wird angenommen, daß für die beiden Teile des Nachleuchtens zwei Anregungszustände verschiedener Lebensdauer des Quecksilbermoleküls verantwortlich sind, die dem $2\,^3P_1$- und dem $2\,^3P_0$-Zustand des Atoms entsprechen und diesen energetisch benachbart sind.

3. Die Maxima werden gedeutet als Lichtemission in zwei normale Atome zerfallender angeregter Hg_2-Moleküle, wobei die Anregungsenergie zum Teil ausgestrahlt, zum anderen Teil zur Dissoziation des Moleküls bzw. als kinetische Relativenergie der auseinanderfliegenden Atome verwandt wird.

4. Das Auftreten der Maxima wird, in Analogie zu den Erscheinungen bei den Absorptionsspektren der Halogene dadurch erklärt, daß die Änderung der Bindung beim Elektronensprung bedingt, daß eine ganz bestimmte Energie mit besonderer Wahrscheinlichkeit den auseinanderfliegenden Atomen mitgegeben wird und daher eine bestimmte Frequenz innerhalb des kontinuierlichen Spektrums mit besonderer Intensität ausgestrahlt wird.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Franck, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein stets förderndes Interesse und seine wertvolle Hilfe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Zweites Physikal. Inst. d. Universität, Oktober 1926.

Anmerkung. Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine kurze, außerordentlich interessante Note von Lord Rayleigh (Nature **118**, 767, 1926) über das kontinuierliche Quecksilberspektrum. Er fand nämlich, daß beim Überhitzen des angeregten Dampfes die grüne Bandenfluoreszenz verschwand, während die Linie λ 2537 Å selbst, sowie der Teil der Emissionsbande bei λ 3300 Å sich als beständig erwies. Diese Tatsache

ist leicht mit den hier vertretenen Anschauungen in Einklang zu bringen, da ja gerade hier die Vermutung ausgesprochen wird, daß die beiden im langwelligen Ultraviolett und im Grünviolett gelegenen Maxima von zwei verschiedenen Zuständen des Moleküls (nämlich dem $2\,^3P_0$-Zustand bzw. dem $2\,^3P_1$-Zustand) emittiert werden. Da diese beiden Zustände auch, wie aus der Verschiedenheit der Änderung der Bindung beim Übergang in den normalen Zustand folgt, sicherlich verschiedene Dissoziationsarbeiten haben, ist ein verschiedenes Verhalten bei Überhitzung des Dampfes durchaus verständlich. Die Permanenz der Linie λ 2537 Å selbst wäre durch die Bildung und Emission von $2\,^3P_1$-Zuständen des Atoms zu erklären, die bei der Dissoziation des entsprechenden Molekülzustandes entstehen. Es wäre interessant zu sehen, ob mit dem Verschwinden der grünvioletten Emission auch eine Schwächung des kontinuierlichen Spektrums zwischen λ 2537 Å und λ 2650 Å und ein relativ stärkeres Herauskommen des Maximums bei dieser Wellenlänge verbunden ist.

Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen.

Von **D. Nasledow** und **P. Scharawsky** zu Kiew.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Anzahl der sie erzeugenden Kathodenelektronen untersucht. Als Maß der Zahl der Kathodenelektronen wurde dabei die Stromstärke in der Röntgenröhre angenommen. Es hat sich ergeben, daß die Intensität der Linien Cu $K\alpha$ und Cu $K\beta$ bis 4 mA der Stromstärke proportional ansteigt; hier hört die Proportionalität auf. Ferner besteht aber wieder eine lineare Abhängigkeit zwischen der Intensität der Linien und der Stromstärke. Der Übergangspunkt ist unabhängig von der Spannung an der Röhre.

Einleitung. Bis in die allerletzte Zeit steht uns auf dem Gebiet der Untersuchungen über die Intensität der Röntgenspektrallinien nur ein äußerst spärliches Material zur Verfügung. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Intensitätsmessungen der Röntgenspektrallinien eine sehr schwierige experimentelle Aufgabe darstellen, die sich am besten mittels der Ionisationsmethode lösen läßt; letztere gehört aber ihrem Wesen nach zu den schwierigen. Trotzdem haben wir auch auf diesem Gebiet der Röntgenspektroskopie eine Reihe von Arbeiten, die hauptsächlich dem Studium der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Spannung an der Röhre gewidmet sind; es sind dies die Arbeiten von Webster und Clark[1]), Wooten[2]), Kettmann[3]) u. a. Neuerdings hat Stumpen[4]) eine äußerst interessante Untersuchung veröffentlicht, in der diese Abhängigkeit eingehender studiert wird. Er stellte fest, daß die Intensität der Spektrallinien von W, Mo und Cu proportional dem Quadrat der Spannung an der Röhre steigt bis zu einem bestimmten Wert der Spannung, 4,5 mal so groß wie der Erregungsspannung der charakteristischen Serie, zu der diese Linien gehören. Dann ändert sich die Gesetzmäßigkeit, und die Intensitätssteigerung wird langsamer. Außerdem zeigte Stumpen, daß in dem Augenblick, wo die Erregungsspannung der K-Serie von Wolfram erreicht wird, die Intensität der Linien der L-Serie von Wolfram eine starke sprungartige Zunahme erfährt. Wie

[1]) Phys. Rev. **7**, 403, 599, 1916.
[2]) Ebenda **13**, 71, 1919.
[3]) ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.
[4]) Ebenda **36**, 1, 1926.

von Smekal[1]) gezeigt worden, wird durch dieses Ergebnis das Kosselsche Schema der Entstehung der charakteristischen Strahlung glänzend bestätigt. In seiner Arbeit bediente sich Stumpen teils der photographischen, teils der Ionisationsmethode, und zwar wurde die Lage der Linien mittels der photographischen Methode, ihre Intensität mittels der Ionisationsmethode bestimmt.

Die andere Frage, die nicht minder wichtig ist als diejenige nach der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Spannung, ist die Frage nach deren Abhängigkeit von der Zahl der Kathodenelektronen, welche die Linien erzeugen. Unsere Kenntnisse darüber sind bis jetzt höchst lückenhaft, da mehr oder minder detaillierte Untersuchungen noch fehlen.

In der vorliegenden Arbeit teilen die Verfasser ihre Ergebnisse beim Studium dieser Frage mit. Dabei wurde als Maß der Anzahl der Kathodenelektronen die Stromstärke in der Röntgenröhre angenommen; die Messungen wurden auf die Ionisationsmethode begründet. Es wurden die Linien Cu $K\alpha$ und Cu $K\beta$ bei verschiedenen Spannungen an der Röhre untersucht.

Apparatur und Versuchsschema. Das Schema der Anordnung gibt die Fig. 1. Als Strahlungsquelle diente eine Elektronenröhre der Firma Müller, vom Typus „Media", mit Wasserkühlung, System von Prof. Goetze, mit Kupferantikathode und Lindemannschem Fenster. Die Röhre wurde mit dem trockenen Transformator T der Firma Siemens & Halske versorgt; an den Enden dessen primären Kette wurde das Voltmeter V_1 eingeschaltet, das mittels einer Kugelfunkenstrecke graduiert worden war. Die Spannung an der Röhre konnte also mittels dieses Voltmeters gemessen werden. Der Rheostat ermöglichte die Regulierung der Spannung in der sekundären Kette. Der Strom in der sekundären Kette wurde mittels des Elektronenventils V_r, das in die Kette der Röhre R eingeschaltet wurde, gleichgerichtet. H_1 und H_2 sind die Heiztransformatoren der Röhre und des Ventils. A_1 und A_2 sind Amperemeter, welche die Stärke des Heizungsstromes der Röhre und des Ventils messen. r_1 und r_2 sind regulierende Rheostaten, k_1, k_2 und k_3 Stromschalter. Als Instrument zur Messung der Stromstärke in der Röhre wurde ein Milliamperemeter (mA) der Firma Siemens gebraucht; die Angaben des Instruments wurden mit denjenigen eines genauen Milliamperemeters verglichen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 638, 1926.

Wir gehen nun zu der Beschreibung des spektroskopischen Teiles der Apparatur über. Mittels des Bleischirms $A\,A$ (s. Fig. 1) wurden die Einrichtungen gegen die Röntgenstrahlenwirkung geschützt; die Strahlen wurden durch die Spalte B_1 und B_2 in Form eines schmalen Bündels durchgelassen. Dies Strahlenbündel fiel auf den Calcitkristall Kr, wurde von ihm gestreut und kam in die Ionisationskammer J. Die innere Elektrode M der Ionisationskammer war mit dem Goldblättchen des Wilsonschen Elektrometers E verbunden. Der sie verbindende Leiter war zum Schutze gegen äußere Felder in einer Messingröhre T untergebracht, die ebenso wie der Körper des Elektrometers geerdet wurde. Die Akkumulatorenbatterie C_2 von 120 Volt lieferte die Spannung der Scheibe D des Elektrometers. Um das Blättchen des Elektrometers vor

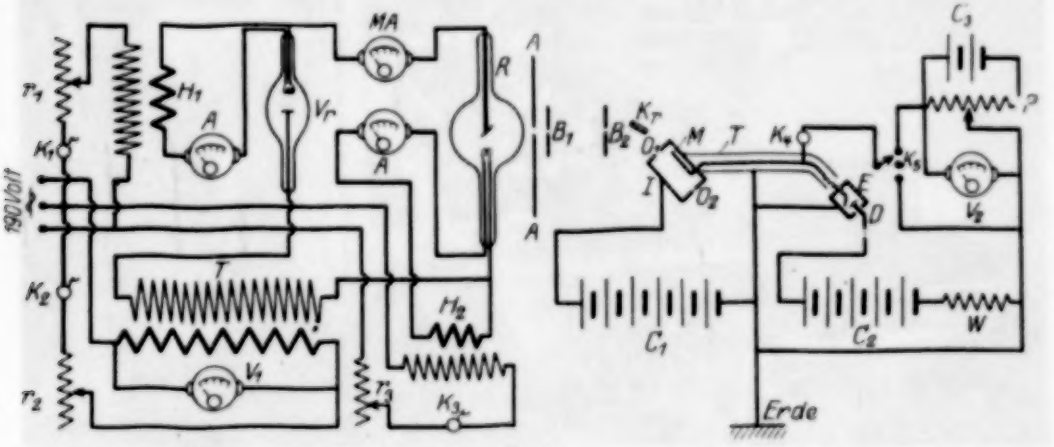


Fig. 1.

dem etwa möglichen Kurzschluß zu schützen, wurde in die Kette der Batterie C_2 ein hochohmiger Widerstand W eingeschaltet. Eine andere Akkumulatorenbatterie C_1 von 180 Volt besorgte die Spannung der Ionisationskammer. Die Untersuchung ergab, daß dabei schon der Sättigungsstrom erreicht wurde. Das Blättchen des Elektrometers konnte während der Arbeit mittels der Schalter k_4 und k_5 geerdet werden; dieselben Schalter konnten auch dazu dienen, das Blättchen des Elektrometers mit der Spannungsquelle C_3 zu verbinden; als letztere fungierte eine kleinere Akkumulatorenbatterie, die in das Potentiometer P eingeschaltet war. Das Voltmeter V_2 ermöglichte die Messung des Potentials des Blättchens. Auf diese Weise konnte das Elektrometer immer graduiert werden. Der Ionisationsstrom wurde durch den reziproken Betrag der Zeit gemessen, die das Blättchen des Elektrometers gebrauchte, um eine bestimmte Zahl Teilstriche auf der Skale zu passieren. Die Zeit wurde mittels einer Sekundenuhr gemessen.

Die Fig. 2 zeigt die Versuchsanordnung.

Wir gehen zu den Messungsresultaten über.

Messungsresultate. Zuerst wurde die Linie Cu $K\alpha$ untersucht. Ihre Lage wurde mittels der Ionisationsmethode bestimmt.

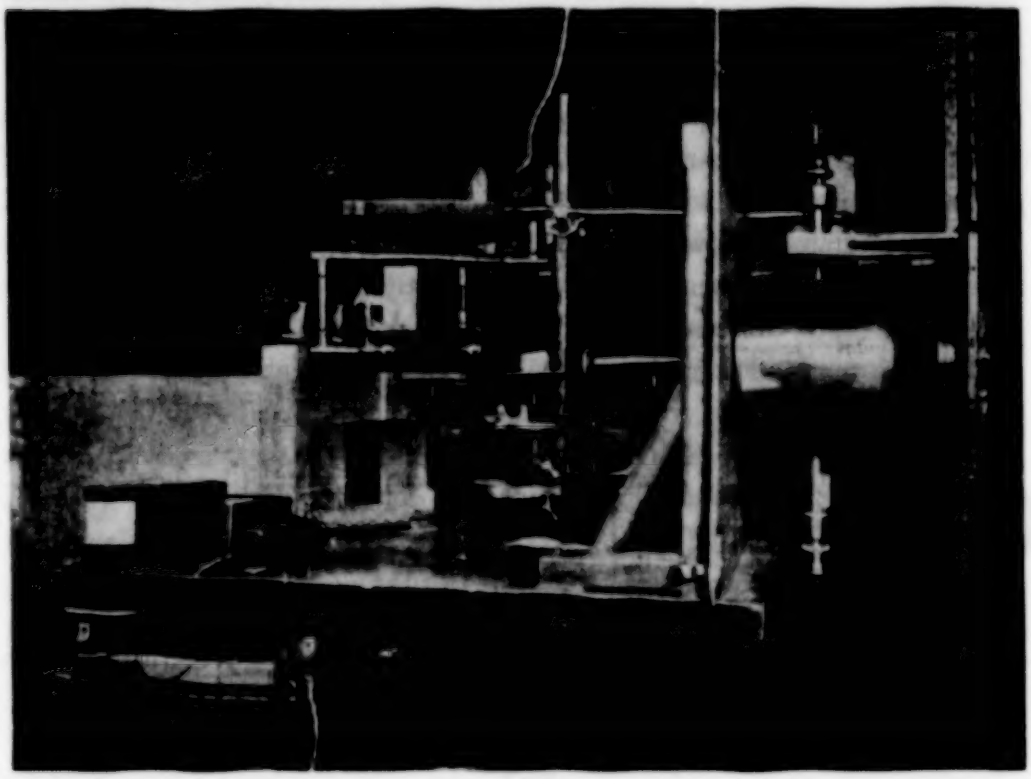


Fig. 2.

In der Tabelle 1 sind die Zahlen angegeben, die bei 45 kV max an der Röhre erhalten wurden.

Tabelle 1. $V = 45$ kV (max.). Cu $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
1	73,2	73,4	72,4	—	—	—	—	73,0	1,37
2	35,0	34,9	34,1	34,4	35,6	—	—	35,0	2,86
3	23,2	21,0	21,8	20,8	22,0	20,4	21,8	21,6	4,63
4	15,8	15,8	16,0	15,6	14,8	15,8	—	15,6	6,41
5	13,4	12,8	12,4	13,4	13,0	13,0	—	13,0	7,69
6	11,4	11,4	11,2	11,8	11,6	12,0	—	11,6	8,62
7	10,4	10,4	10,6	10,8	10,6	10,4	—	10,5	9,52
8	9,2	9,0	9,4	9,8	9,4	—	—	9,4	10,64
9	8,6	9,0	8,8	8,6	9,0	8,8	—	8,8	11,36

t_0 bedeutet hier den Mittelwert einzelner Bestimmungen. Die Zeit wurde in Sekunden gemessen.

Indem man auf der Abszissenachse die Zahlen der letzten Rubrik aufträgt, d. h. Zahlen, die dem Ionisationsstrom und also auch der Intensität unserer Spektrallinie proportional sind, auf der Ordinatenachse aber die Stromstärke in der Röntgenröhre, die man für proportional der Anzahl der strahlungserzeugenden Kathodenelektronen halten darf, erhält man die Kurve, die in der Fig. 3 dargestellt ist. Die Kurve zeigt, daß die

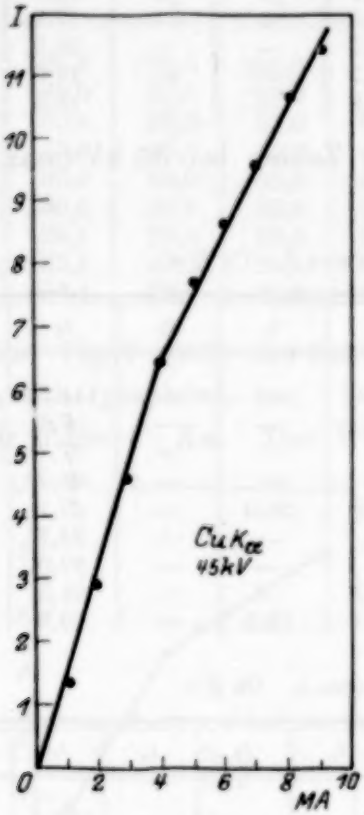


Fig. 3.

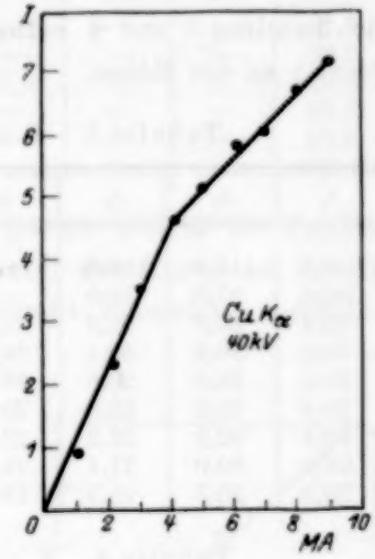


Fig. 4.

Intensität der Linie Cu $K\alpha$ bis zu 4 mA proportional der Stromstärke zunimmt. Dann weist die Kurve einen Knick auf, ferner bleibt aber die lineare Abhängigkeit bestehen.

Die Verfasser stellten sich die Aufgabe, zu erörtern, ob die Lage dieses Übergangspunktes von der Spannung an der Röhre abhängig sei. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Messungen bei anderen Spannungen unternommen.

In der Tabelle 2 sind die bei 40 kV (max.) an der Röhre erhaltenen Zahlen angegeben.

Die Fig. 4 stellt die Abhängigkeit der Intensität Cu $K\alpha$ bei 40 kV (max.) von der Stromstärke in der Röhre graphisch dar.

Die Kurve weist ebenfalls den Knick bei 4 mA auf.

Tabelle 2. $V = 40$ kV (max.). Cu $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
1	112,2	120,2	105,3	107,3	—	—	—	111,2	0,90
2	44,0	43,5	43,2	47,1	46,9	—	—	44,9	2,23
3	28,6	28,8	29,8	29,3	27,6	—	—	28,8	3,47
4	21,0	21,3	22,1	22,1	23,2	—	—	21,9	4,57
5	19,5	19,3	19,3	19,9	19,7	—	—	19,5	5,13
6	16,8	17,0	17,2	17,8	17,9	—	—	17,3	5,78
7	16,8	16,9	16,8	16,1	15,7	—	—	16,5	6,06
8	15,3	14,0	15,2	15,1	14,7	—	—	14,9	6,71
9	14,7	13,5	13,6	13,8	13,8	—	—	13,9	7,19

Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Zahlen bei 35 kV (max.) und 30 kV (max.) an der Röhre.

Tabelle 3. $V = 35$ kV (max.). Cu $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
1	109,6	114,8	110,0	—	—	—	—	111,5	0,90
2	58,6	57,6	55,0	—	—	—	—	57,1	1,75
3	43,4	40,8	41,8	41,0	—	—	—	41,7	2,39
4	30,0	30,2	30,4	32,0	—	—	—	30,7	3,26
5	28,0	26,0	26,8	28,0	27,8	26,0	—	27,1	3,65
6	23,8	25,0	25,0	25,0	—	—	—	24,7	4,05
7	23,6	22,2	22,2	22,2	—	—	—	22,6	4,42
8	22,0	22,0	21,4	21,0	21,2	—	—	21,5	4,65
9	20,3	20,3	19,5	19,6	20,3	19,5	—	19,9	5,02

Tabelle 4. $V = 30$ kV (max.). Cu $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
1	155,2	154,4	164,0	—	—	—	—	—	157,8	0,63
2	81,0	79,2	79,8	83,6	—	—	—	—	80,9	1,24
3	49,4	51,4	50,0	50,0	49,2	—	—	—	50,0	2,00
4	39,0	36,0	40,0	41,2	38,4	—	—	—	38,9	2,57
5	31,6	30,0	30,4	30,0	31,0	—	—	—	30,6	3,27
6	27,6	27,2	29,2	30,0	30,2	29,0	30,0	28,2	28,9	3,46
7	27,0	25,8	24,4	25,0	24,0	—	—	—	25,2	3,97
8	23,0	23,0	23,0	21,8	22,0	23,4	23,4	—	22,8	4,38
9	21,0	21,7	20,8	21,0	20,1	—	—	—	20,9	4,78

Die Fig. 5 und 6 stellen die Zahlen der Tabelle 3 und 4 dar. In den beiden Fällen ist die Lage des Übergangspunktes an der Kurve dieselbe: sie entspricht 4 mA.

Die Intensität der Linie Cu $K\alpha$ steigt also proportional der Anzahl der sie erzeugenden Kathodenelektronen nur bis zu einem bestimmten Betrag. Von dieser „kritischen" Elektronenzahl an ändert sich die Richtung der Geraden: sie wird an diesem Punkte sozusagen gebrochen.

Die kritische Elektronenzahl ist unabhängig von der Spannung an der Röhre.

Ferner wurde die Spektrallinie Cu $K\beta$ untersucht. In der Tabelle 5 sind die Resultate der Messungen bei 45 kV angeführt.

Tabelle 5. $V = 45$ kV (max.). Cu $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
1	186,2	178,0	183,0	—	—	—	—	182,6	0,55
2	88,0	87,0	90,0	—	—	—	—	88,3	1,13
3	60,4	58,0	53,0	60,8	—	—	—	57,1	1,75
4	42,0	40,0	43,0	41,0	—	—	—	41,5	2,41
5	35,0	36,0	36,0	34,0	—	—	—	35,2	2,84
6	30,0	33,8	30,9	30,9	32,4	—	—	32,0	3,13
7	29,1	29,6	30,0	28,1	—	—	—	29,2	3,43
8	25,3	27,2	26,1	24,8	—	—	—	25,8	3,88
9	24,4	22,7	23,1	23,4	—	—	—	23,4	4,27

Die Fig. 7 stellt die Zahlen der letzten Rubrik als Funktion der Stromstärke graphisch dar. Der Charakter der Kurve ist derselbe wie bei der Linie Cu $K\alpha$. Der Übergangspunkt entspricht ebenfalls 4 mA.

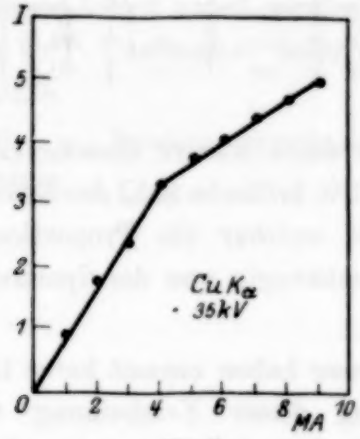


Fig. 5.

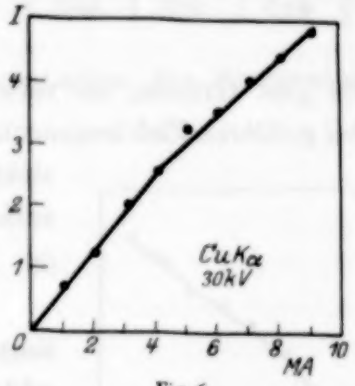


Fig. 6.

Die Tabellen 6 und 7 geben die entsprechenden Zahlen bei 40 kV (max.) und bei 35 kV (max.) an.

Die entsprechenden Kurven zeigen die Fig. 8 und 9. Die Lage des Übergangspunktes ist dieselbe wie in den vorhergehenden Fällen.

Schlußfolgerungen. Die an den Spektrallinien Cu $K\alpha$ und Cu $K\beta$ angestellten Versuche berechtigen uns zu dem Schlusse, daß die Intensität dieser Linien nur unterhalb einer bestimmten „kritischen" Elektronenzahl der Anzahl der die Linien erzeugenden Kathodenelektronen proportional ist. Sobald die „kritische" Zahl erreicht ist, hört die einfache Proportionalität auf, die lineare Gesetzmäßigkeit bleibt aber bestehen.

Tabelle 6. $V = 40$ kV (max.). Cu $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	88,3	88,0	85,9	—	—	—	—	87,4	1,15
3	61,7	60,0	60,0	58,2	—	—	—	60,0	1,66
4	44,0	43,1	45,6	46,3	43,2	—	—	44,4	2,25
5	38,7	40,9	40,2	41,1	41,8	—	—	40,5	2,47
6	37,8	36,0	39,4	36,8	39,2	36,2	—	37,6	2,66
7	33,0	35,6	33,8	36,0	36,0	—	—	34,9	2,87
8	33,0	32,0	32,0	32,6	32,8	—	—	32,5	3,08
9	29,8	29,8	31,4	30,4	29,8	—	—	30,3	3,30

Tabelle 7. $V = 35$ kV (max.). Cu $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	136,0	133,0	135,0	—	—	—	—	134,7	0,74
3	91,5	96,0	87,0	94,5	—	—	—	92,2	1,08
4	70,5	72,0	72,4	68,5	—	—	—	70,9	1,41
5	55,8	55,4	56,8	56,6	—	—	—	56,2	1,78
6	50,5	52,4	51,8	53,5	52,6	—	—	52,2	1,92
7	46,4	49,5	47,2	46,0	48,0	—	—	47,4	2,11
8	43,5	41,2	41,5	41,2	42,8	—	—	42,1	2,38
9	40,0	40,0	40,0	40,6	40,8	—	—	40,3	2,48

Es gibt Gründe, zu vermuten, daß diese lineare Gesetzmäßigkeit auch bei größeren Elektronenzahlen gilt. Die kritische Zahl der Kathodenelektronen, bei welcher die Proportionalität aufhört, ist unabhängig von der Spannung an der Röhre.

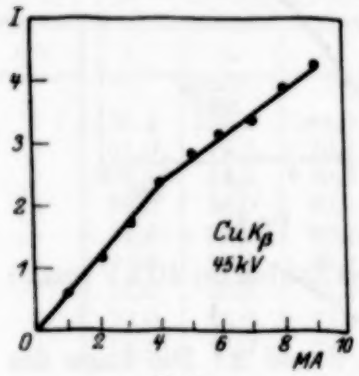


Fig. 7.

Die Verfasser haben zurzeit keine theoretische Deutung dieser Erscheinung vorzuschlagen. Jedenfalls läßt sich sagen, daß bei einer bestimmten „kritischen" Zahl der Kathodenelektronen die Gesetzmäßigkeit von der Form

$$J = kN,$$

wo J die Intensität der Spektrallinie, N die Anzahl der Kathodenelektronen, k eine Konstante bedeutet, in die Form

$$J = k'N + A$$

übergeht; hier ist k' eine Konstante, die kleiner ist als k, A ebenfalls eine Konstante, in allen Fällen größer als Null.

In der nächsten Zeit beabsichtigen die Verfasser, zu erörtern, ob die „kritische" Elektronenzahl vom Material der Antikathode abhänge. Zu diesem Zwecke soll die Arbeit an Röhren mit anderen Antikathoden unternommen werden.

Zum Schlusse möchten wir unseren aufrichtigsten Dank aussprechen sowohl dem Vorstand des röntgen-physikalischen Laboratoriums des

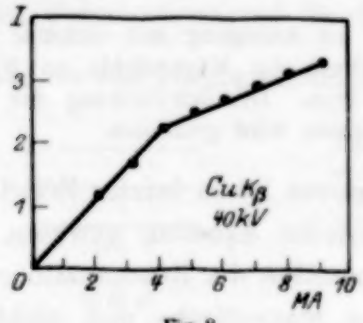


Fig. 8.

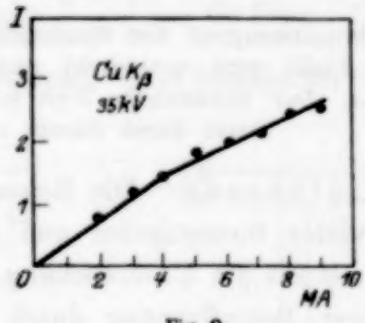


Fig. 9.

Röntgeninstituts, an dem die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, Herrn Prof. Dr. W. K. Rosche, für die außerordentliche Aufmerksamkeit, die er unserer Arbeit zuteil werden ließ, als auch dem Direktor des Instituts, Herrn G. P. Teslenko, dafür, daß er die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Kiew, Röntgen-physikalisches Laboratorium des Röntgeninstituts, Juli 1926.

Die Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht.

Von **W. Hanle** in Halle.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Der Polarisationsgrad der Natriumfluoreszenz bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht wird untersucht und zu 60 Proz., im Magnetfelde zu 87 Proz. bestimmt. Der theoretische Wert beträgt 100 Proz. Die Schwächung der Polarisation durch Zusatz von Fremdgasen wird gemessen.

Einführung. Die Resonanzfluoreszenz ist in letzter Zeit Gegenstand vieler theoretischer und experimenteller Arbeiten gewesen. Insbesondere hat die Untersuchung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz und ihrer Beeinflussung durch schwache magnetische und elektrische Felder auf interessante Ergebnisse geführt. Die anscheinend sehr komplizierten Verhältnisse konnten qualitativ und quantitativ in mehreren Arbeiten als Zeemaneffekte gedeutet werden [1]), bei denen das Magnetfeld so klein ist, daß die einzelnen Aufspaltungskomponenten nicht getrennt werden. Man erhält die beobachtete Polarisation jeweils als die aus der Superposition der linearen und zirkularen Komponenten unter Berücksichtigung ihrer relativen Intensitäten resultierenden Polarisation. Besonders einfach liegen die Verhältnisse beim Quecksilberdampf, dessen Resonanzlinie 2536,7 Å einen normalen Zeemaneffekt hat (siehe Fig. 1). Der theoretische Polarisationsgrad für eine solche Linie beträgt in einem geeignet gerichteten Magnetfeld 100 Proz. Der bei Quecksilber experimentell bestimmte Wert ist 90 Proz.

Bei der Natriumfluoreszenz liegen die Verhältnisse viel ungünstiger. Erstens ist die Resonanzlinie von Na nicht einfach, sondern besteht aus einem Dublett, der D_1- und D_2-Linie. Zweitens zeigt jede dieser Komponenten eine anomale Zeemanaufspaltung im Magnetfeld (siehe Fig. 2 und 3). Daher wird auch der Polarisationsgrad nicht 100 Proz. Wird z. B. die D_2-Linie durch parallel dem Felde polarisiertes Licht angeregt, so werden die beiden π-Komponenten c und d absorbiert und die Endniveaus mit der magnetischen Quantenzahl $+\,{}^1/_2$ und $-\,{}^1/_2$ erreicht. Von diesen Niveaus gehen außer diesen π-Komponenten c und d noch zwei σ-Komponenten a und f aus. Das Fluoreszenzlicht besteht also

[1]) Siehe die Literaturangaben in W. Hanle, Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. Ergebn. d. exakt. Naturw. Bd. 4.

aus π- und σ-Komponenten, wobei die π-Komponenten die vierfache Intensität der σ-Komponenten haben (siehe Fig. 2 und 3), worin die relativen Intensitäten jeweils unter den Linien gezeichnet sind. Definiert man den Polarisationsgrad wie üblich als $\frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2}$, wo x und y die Amplituden der Schwingungen parallel und senkrecht zum Felde bedeuten, so wird der Polarisationsgrad für die D_2-Linie $\frac{4-1}{4+1} = 60$ Proz. Der für die D_2-Linie von Datta experimentell bestimmte Wert beträgt 56 Proz. [1]).

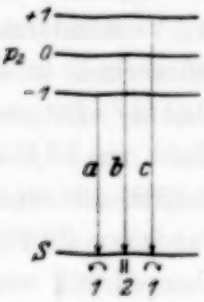


Fig. 1.

der Hg-Linie 2536,7
$1S - 2p_2$.

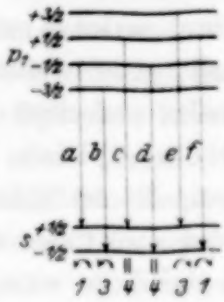


Fig. 2.

Aufspaltungsniveaus
der D_2-Linie von Na
$1s - 2p_1$.

Fig. 3.

der D_1-Linie von Na
$1s - 2p_2$.

Dieser hohe Polarisationsgrad wird aber nur in einem geeignet gerichteten Magnetfeld von einigen 100 Gauß erreicht. Ohne Magnetfeld ergeben sich theoretische und experimentelle Schwierigkeiten.

Theoretisch läßt sich ohne weiteres der Polarisationsgrad ohne Feld sowohl bei Na wie bei Quecksilber überhaupt nicht angeben, da bei fehlendem Magnetfeld die Aufspaltkomponenten zusammenfallen. Damit wird aber die Möglichkeit der Ableitung der Polarisationsverhältnisse aus dem Niveauschema hinfällig. Dieser Fall der Entartung wurde früher vom Verfasser untersucht [2]). Heisenberg [3]) ist es dann gelungen, ein Prinzip aufzustellen, nach welchem der Polarisationsgrad auch ohne Feld berechnet werden kann. Der Polarisationsgrad ohne Feld soll ebenso groß sein wie in einem Magnetfeld, welches so gerichtet ist, daß die Polarisation, die ein klassischer Oszillator geben würde, durch das Feld nicht verändert würde. Der sich auf diese Weise aus dem Niveauschema ergebende Polarisationsgrad beträgt für die D_2-Linie von Na 60 Proz.

---

[1]) G. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 625, 1926.
[2]) W. Hanle, ebenda **30**, 93, 1924.
[3]) W. Heisenberg, ebenda **31**, 617, 1925.

Experimentell besteht die Schwierigkeit in der gegenseitigen Störung benachbarter Atome, welche bei Na um eine Größenordnung stärker ist als bei Hg. Um diese Störungen auszuschließen, müßte der Dampfdruck so klein gewählt werden, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer ist als die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes. Dies ist wieder experimentell nicht zu erreichen, da dann das Fluoreszenzlicht bei der großen Verdünnung des Gases zu schwach und die Beobachtung zu ungenau wird. Eine weitere Komplikation besteht darin, daß nur die D_2-Linie polarisiert ist, die D_1-Linie ist immer unpolarisiert. Man muß deshalb bei diesen Versuchen die D_1-Linie und die D_2-Linie trennen. Dies erfordert eine Apparatur, welche mit einer Verminderung der Fluoreszenzhelligkeit und damit einer weiteren Unsicherheit in der Bestimmung des Polarisationsgrades verknüpft ist. Datta[1]) hat auf diese Weise den Polarisationsgrad der D_2-Linie ohne Feld zu 33 Proz. bestimmt. Er konnte auch zeigen, daß der Polarisationsgrad mit sinkendem Dampfdruck stark ansteigt und auch über die gefundenen 33 Proz. anwachsen würde, wenn man in der Lage wäre, den Dampfdruck weiter zu verringern.

Dieses Ergebnis von Datta spricht nun sehr für die Richtigkeit der theoretischen Überlegungen. Immerhin schien es wünschenswert, eine Methode ausfindig zu machen, durch welche man ähnlich einfache Verhältnisse erhält wie bei der Quecksilberfluoreszenz, so daß das Fluoreszenzlicht nur aus solchen Aufspaltungskomponenten besteht, die in gleicher Weise polarisiert sind wie die Komponenten des einfallenden Lichtes. Diese Forderung ist nun tatsächlich erfüllt, wenn man statt mit linear-polarisiertem Licht mit zirkular polarisiertem Licht anregt und statt senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtes parallel hierzu beobachtet. Dies gilt sowohl für links wie für rechts zirkular polarisiertes Licht.

Wir berechnen zuerst die Polarisationsverhältnisse für ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien parallel zur Einstrahlrichtung liegen. Regt man z. B. mit links zirkular polarisiertem Licht an, so werden bei der D_2-Linie die Komponenten a und b absorbiert, bei der D_1-Linie die Komponente g. Beim p_1-Term werden also die Aufspaltungsniveaus mit der magnetischen Quantenzahl $-1/2$ und $-3/2$ erreicht, beim p_2-Term das Aufspaltungsniveau mit $-1/2$. Von diesen Niveaus gehen fünf Komponenten aus, drei σ-Komponenten a, b und g und zwei π-Kom-

[1]) G. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 625, 1926.

ponenten d und i. In der Feldrichtung selbst strahlen die π-Komponenten überhaupt nicht, die σ-Komponenten senden links zirkular polarisiertes Licht aus. In dieser Richtung muß also das Fluoreszenzlicht zu 100 Proz. links zirkular polarisiert sein. Dies gilt sowohl für die D_2-Linie als auch für die D_1-Linie. Man hat demnach gegenüber der Anregung mit linear polarisiertem Licht den Vorteil, die D_1-Linie von der D_2-Linie nicht trennen zu müssen.

Will man den Polarisationsgrad ohne Feld berechnen, so steht man zunächst wieder vor der gleichen Schwierigkeit wie bei der Berechnung des Polarisationgrades der Fluoreszenz bei Anregung mit linear polarisiertem Licht. Auch hier kann man die Schwierigkeit umgehen [1]), wenn man sich ein Hilfsfeld so angelegt denkt, daß die Polarisation der Strahlung, die ein durch das zirkulare Licht erregter klassischer Rotator aussendet, durch das Feld nicht beeinflußt würde. Dies ist dann der Fall, wenn das Hilfsfeld parallel zur Rotatorachse, also parallel zur Einstrahlrichtung steht. Für diesen Fall wurde aber oben der Polarisationsgrad zu 100 Proz. bestimmt. Also wird der Polarisationsgrad der Fluoreszenz bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht auch ohne Feld 100 Proz. betragen. Der Polarisationsgrad wird also der gleiche wie für einen klassischen Rotator, also der gleiche wie bei der Quecksilberfluoreszenz. Daß tatsächlich die Quecksilberfluoreszenz bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht ebenso stark polarisiert ist wie bei Anregung mit linear polarisiertem Licht, wurde früher vom Verfasser gezeigt [2]). Allerdings ist der bei Anregung mit linear polarisiertem Licht bei Hg gemessene Wert nicht 100 Proz., sondern nur 80 Proz. [3]). Die Differenz kann vorerst nicht erklärt werden.

Experimentell besteht wieder die Schwierigkeit in der Depolarisation infolge der gegenseitigen Störungen benachbarter Natriumatome. Man kann daher erwarten, daß der ohne Feld gemessene Polarisationsgrad wesentlich geringer ist und der theoretische Wert nur in einem Hilfsfeld erreicht wird, welches genügt, um die Störungen der Atome aufzuheben. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, daß man schlecht in der Einstrahlrichtung selbst beobachten kann. Man müßte dann, wie in der folgenden Skizze schematisch angedeutet, durch eine halb versilberte Glasplatte das Fluoreszenzlicht aus der Richtung des primären Strahles herauswerfen. Damit wäre verbunden eine Depolarisation, welche sich allerdings theo-

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.
[2]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.
[3]) V. v. Keussler, Phys. ZS. **27**, 313, 1926.

retisch berechnen läßt. Sehr störend wäre hingegen das an der Eintrittsstelle des primären Lichtes in das Resonanzgefäß zerstreute Licht. Dies würde gerade bei geringer Fluoreszenzhelligkeit sehr ins Gewicht fallen und könnte das Resultat in unkontrollierbarer Weise fälschen. Man ist also gezwungen, die Fluoreszenz von der Seite zu beobachten (s. Fig. 5).

Dies hat nun zwei Folgeerscheinungen, welche den maximal beobachtbaren Polarisationsgrad notwendig herabsetzen müssen. Erstens würde schon ein einfacher klassischer Rotator, der mit zirkular polarisiertem Licht angeregt und in einem Winkel zur Einstrahlrichtung beobachtet wird, kein zirkulares, sondern elliptisch polarisiertes Licht aussenden. Elliptisches Licht kann immer in einen zirkularen und einen linearen Anteil zerlegt werden. Bei der hier gewählten Versuchsanordnung (siehe weiter unten) verhält sich der lineare Anteil wie natürliches Licht und wirkt daher depolarisierend. Natürlich wäre es gut möglich, das elliptische Licht selbst auf seinen Polarisationsgrad zu untersuchen, ohne daß es dabei in zirkulares und lineares zerlegt wird. Einerseits wäre dies mit einer Komplikation der Apparatur verbunden gewesen, andererseits läßt sich der so entstehende Fehler sehr einfach berechnen. Er beträgt in unserem Falle nur 1 Proz. Eine zweite Depolarisation entsteht dadurch, daß bei seitlicher Beobachtung auch Licht der π-Komponente beobachtet wird. Dies ist linear polarisiert und wirkt, wie man auch die Versuchsanordnung wählt, immer depolarisierend. Die Berechnung dieser Depolarisation ist ebenfalls sehr einfach. Sie beträgt in unserem Falle 6 Proz. ohne Magnetfeld und 4 Proz. mit Magnetfeld.

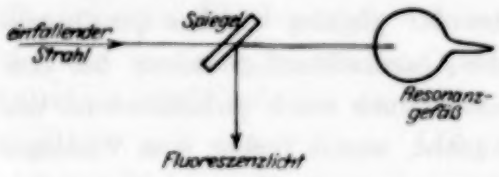


Fig. 4.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle diente ein Entladungsrohr aus Quarz nach Ladenburg, welches einige Millimeter Argon und etwas Natrium enthielt. Als Resonanzgefäße kamen teils zylindrische, teils kugelige Gefäße aus blasenfreiem Glas zur Verwendung. Sie wurden in üblicher Weise mit Chromschwefelsäure gereinigt, an der Apparatur bei 400° ausgeheizt und mit wenig Na gefüllt. Das Na wurde sorgfältig gereinigt, zuerst längere Zeit ausgekocht und dann mehrmals überdestilliert, wobei der von der Pumpe kommende Quecksilberdampf durch flüssige Luft ausgefroren wurde.

Die Anordnung der Apparatur ist aus Fig. 5 ersichtlich. Das Licht der Ladenburglampe E wurde, nachdem es durch eine Blende B_1 hin-

durchgegangen war, durch eine Linse L_1 von 4 cm Brennweite parallel gemacht und durch den Nicol N_1, dessen kürzere Diagonale vertikal war, linear polarisiert. Das linear polarisierte Licht wurde durch ein Glimmerblättchen G_1, dessen optische Achse mit der Vertikalen einen Winkel von 45° bildete, zirkular polarisiert. Durch die Linse L_2 von 10 cm Brennweite wurde es auf das Resonanzgefäß R konzentriert, durch die Blenden B_2 und B_3 wurde ein wohldefinierter Strahl fixiert. Das Resonanzgefäß R befand sich einige Millimeter hinter der Blende B_3. Resonanzgefäß und Blendensystem waren in einen Ofen eingebaut, um diesen war eine Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes gewickelt. Das aus dem Resonanzgefäß kommende Fluoreszenzlicht wurde in einem Winkel von 30° zur Einstrahlrichtung durch die Blenden B_4 und B_5 hindurch beobachtet, welche dazu dienen sollten, falsches Licht nach Möglichkeit auszuschalten. Durch das zweite Glimmerblättchen G_2, dessen optische Achse parallel derjenigen des ersten Glimmerblättchens stand, wurde der zirkulare Anteil des Fluoreszenzlichtes in lineares Licht mit vertikal liegender Schwingungsebene zurückverwandelt. Hingegen wurde der lineare Anteil des Fluoreszenzlichtes durch das Glimmerblättchen zirkular polarisiert, der unpolarisierte Anteil blieb natürlich unpolarisiert. Durch den hinter dem Glimmerblättchen stehenden Kalkspat, dessen Diagonalen horizontal und vertikal waren, wurde das Fluoreszenzlicht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen getrennt. Der eine vertikal schwingende bestand aus dem ursprünglich zirkular polarisierten Anteil des Fluoreszenzlichtes, welcher nach Durchgang durch das Glimmerblättchen linear geworden war, und aus der Hälfte des unpolarisierten Anteils und des linearen Anteils, welcher nach Durchgang durch das Glimmerblättchen zirkular polarisiert war und als solcher im Kalkspat in zwei horizontal und vertikal schwingende Komponenten gleicher Intensität zerlegt wurde. Der andere horizontal schwingende Strahl bestand aus der anderen Hälfte des unpolarisierten und des linear polarisierten Anteils. Durch Glimmerblättchen und Kalkspat hindurch sah man also zwei Bilder der Blende B_4 von verschiedener Helligkeit. Diese Bilder wurden in üblicher Weise durch Drehen des hinter dem

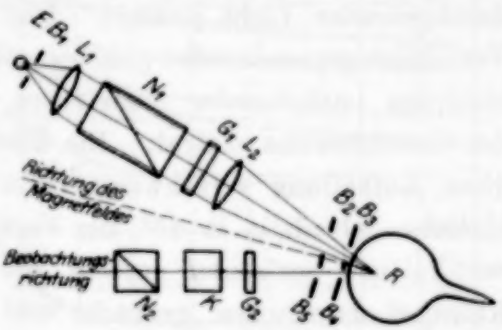


Fig. 5.
E Lichtquelle, B_1 bis B_5 Blenden, N_1, N_2 Nicols, L_1, L_2 Linsen, G_1, G_2 Glimmerblättchen, K Kalkspat, R Resonanzgefäß.

Kalkspat sich befindenden Nicols N_2 auf gleiche Helligkeit gebracht, und aus dem Drehungswinkel das Intensitätsverhältnis beider Bilder und hieraus der Polarisationsgrad π berechnet. Unter dem Polarisationsgrad des zirkularen Fluoreszenzlichtes wurde wiederum der Ausdruck

$$\pi = \frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2}$$

verstanden, wo x und y die Amplituden des vertikalen und horizontalen Anteils des Lichtes nach Durchgang durch das zweite Glimmerblättchen bedeuten. Das Magnetfeld stand in der Winkelhalbierenden zwischen einfallendem und beobachtetem Strahl, also in einem Winkel von 15° zur Einstrahlrichtung.

Justierung der Apparatur. Zuerst wurde die Apparatur für durchgehendes Licht justiert. Die Nicols wurden in 45°-Stellung zur Vertikalen gegeneinander gekreuzt aufgestellt. Dann wurden die Glimmerblättchen nacheinander dazwischen gebracht, wodurch eine Aufhellung des Gesichtsfeldes eintrat. Die Blättchen wurden so lange gedreht, bis diese Aufhellung verschwand, dann standen die Achsen der Glimmerblättchen ebenfalls in 45° zur Vertikalen. Hierauf wurden die Nicols vertikal und horizontal gestellt, die Glimmerblättchen entfernt und der Kalkspat dazwischen gebracht und nun dieser so lange gedreht, bis wieder beide Bilder ausgelöscht wurden, bis also die Schwingungsebenen im Kalkspat ebenfalls senkrecht und horizontal standen. Hierauf wurden die Glimmerblättchen in der früher bestimmten Stellung zwischen erstem Nicol und Kalkspat eingefügt. Dann sollte das erste Glimmerblättchen das linear polarisierte Licht zirkular polarisieren, das zweite Glimmerblättchen das zirkular polarisierte Licht wieder in lineares zurückverwandeln, der zweite Nicol sollte dasselbe zur Auslöschung bringen. Das Gesichtsfeld müßte demnach dunkel bleiben. In Wirklichkeit trat eine schwache Aufhellung ein. Die Ursache hierfür war ein kleiner Fehler in der Dicke der Glimmerblättchen, wodurch das Licht nicht zirkular, sondern elliptisch polarisiert wurde. Die hierdurch verursachte Depolarisation betrug 3 Proz.

Hierauf wurde das zweite Glimmerblättchen, der Kalkspat und der zweite Nicol in einem Winkel von 30° zur Einstrahlrichtung aufgestellt und das von einem Glasspiegel reflektierte Licht untersucht. Dieses war ebenfalls zu 97 Proz. polarisiert. Zur weiteren Kontrolle der Leistungsfähigkeit der Apparatur wurde der Winkel zwischen Einstrahl- und Beobachtungsrichtung schrittweise vergrößert, das jeweils von der Glasplatte reflektierte Licht untersucht und der experimentell bestimmte

Polarisationsgrad mit dem aus den Fresnelschen Formeln berechneten verglichen. Es ergab sich immer eine gute Übereinstimmung innerhalb der durch die fehlerhafte Polarisationsoptik gegebenen Grenzen. Nach dieser Justierung wurde der Spiegel durch das Resonanzgefäß ersetzt.

Versuchsresultate. Die Versuchsresultate sind in der Tabelle und in Fig. 6 und 7 zusammengestellt. Fig. 6 gibt die Abhängigkeit des Polarisationgrades vom Dampfdruck ohne Feld und für verschiedene Feldstärken wieder. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Kurven, welche Datta bei Anregung mit linear polarisiertem Licht erhalten hat. Der höchst erreichte Polarisationsgrad ist hier 85 Proz. Bei großer Feldstärke wird dieser Polarisationsgrad schon bei verhältnismäßig hohem Dampfdruck erreicht. Eine weitere Verminderung des Dampfdruckes läßt den Polarisationsgrad nicht weiter anwachsen. Hingegen erreicht der Polarisationsgrad bei mittlerer Feldstärke erst bei sehr niedrigem Dampfdruck diesen Wert. Ohne Feld und bei kleinen Feldern erreicht er diesen Wert überhaupt nicht, jedoch deutet der Verlauf der Kurven darauf hin, daß der Polarisationsgrad weiter ansteigen würde, wenn man den Dampfdruck noch mehr verkleinern könnte. Dies war bei dieser Versuchsreihe nicht möglich, da dann das zerstreute Licht zu stark ins Gewicht gefallen wäre. Jedoch ist es gelungen, in einem sehr weiten Ofen mit einem ganz klaren Resonanzgefäß und bei besonders günstigen Belichtungsverhältnissen bei etwa 100° einen Polarisationsgrad von über 60 Proz. ohne Feld und 87 Proz. mit Feld zu erhalten. Genaue Messungen waren aber nicht möglich, da die Unsicherheit der Ablesung bei der geringen Fluoreszenzhelligkeit bei 100° zu groß war.

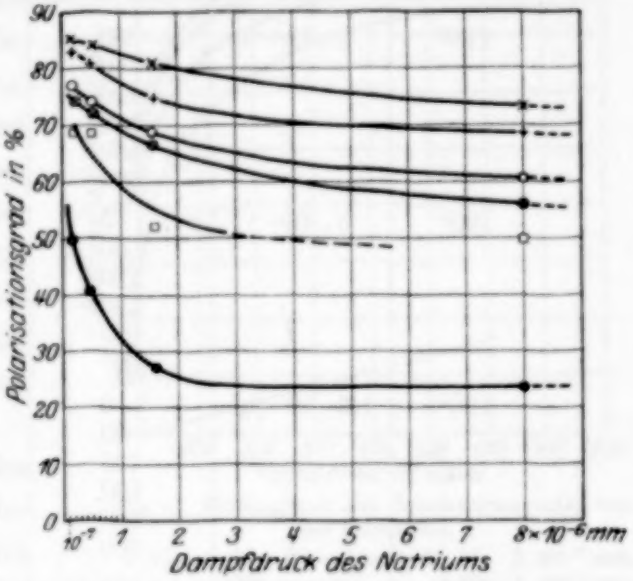


Fig. 6. Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Dampfdruck des Natriums.
● Ohne Magnetfeld, □ Magnetfeld 60 Gauß,
⊗ Magnetfeld 120 Gauß, ⊙ Magnetfeld 180 Gauß,
+ Magnetfeld 300 Gauß, × Magnetfeld 600 Gauß.

Bei Vergrößerung der Dampfdichte sinkt der Polarisationsgrad zuerst rasch, dann langsamer und strebt einem Grenzwert zu, welcher

bei etwa 24 Proz. liegt. Ein ähnliches Ergebnis hat Datta für Anregung mit linear polarisiertem Licht gefunden. Bei sehr hohem Dampfdruck kommt ein Bereich, wo die sekundäre und tertiäre Resonanz bei unserer Versuchsanordnung überwiegt, und diese ist natürlich teilweise depolarisiert. Daher fällt der Polarisationsgrad bei weiterer Erhöhung der Temperatur (dieser Druckbereich ist in der Figur nicht mehr eingezeichnet).

Tabelle 1.

Temperatur	Dampfdruck in mm	Feldstärke in Gauß	Nicolstellung	Polarisationsgrad
115°	$2 \cdot 10^{-7}$	0	60	50
		60	67	69
		120	69	74
		180	70	77
		300	73	83
		600	74	85
120°	$5 \cdot 10^{-7}$	0	57	41
		60	67	69
		120	68	72
		180	69	74
		300	72	81
		600	74	85
135°	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	0	53	27
		60	64	62
		120	66	67
		180	67	69
		300	69,5	75
		600	72	81
165°	$9 \cdot 10^{-6}$	0	52	24
		60	60	50
		120	62	56
		180	64	62
		300	67	69
		600	69	74
195°	$5 \cdot 10^{-5}$	0	45	0
		60	45	0
		180	46	3
		300	48	10
		600	49	14

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Feldstärke. Man sieht, daß der Polarisationsgrad immer mit wachsender Feldstärke zuerst stark ansteigt, dann schwächer und dann einem Grenzwert zustrebt, der um so früher erreicht wird, je geringer der Dampfdruck des Na ist. Eine Vergrößerung der Feldstärke über diesen Wert hinaus ist nutzlos. Dies ist so zu verstehen, daß bei dieser Feldstärke die

gegenseitige Störung benachbarter Atome vollständig aufgehoben wird und der Polarisationsgrad daher nur durch die Feldrichtung bestimmt ist.

Die Differenz von 13 Proz. zwischen diesem experimentell gemessenen höchsten Polarisationsgrad und dem theoretischen Wert ist nun vollständig durch die Anordnung und die Fehler der Apparatur gegeben. Weiter oben wurde schon die Depolarisation erwähnt, welche dadurch entsteht, daß man das Fluoreszenzlicht von der Seite beobachten muß und die andere Depolarisation, welche durch die fehlerhafte Dicke der Glimmerblättchen verursacht wird. Beide zusammen geben 7 Proz. Fehler. Damit wäre der mit der Apparatur maximal erreichbare Polarisationsgrad 93 Proz. Die an diesem gemessenen Wert noch fehlenden 6 Proz. können leicht durch falsches Licht oder Ablesungsfehler (1° Ablesungsfehler auf den Teilkreis des Nicols gibt 3 Proz. Fehler im Polarisationsgrad) erklärt werden.

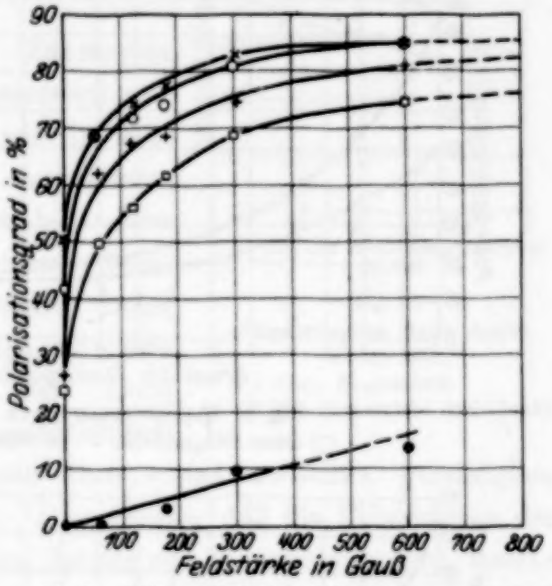


Fig. 7. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Feldstärke.

× Temp. 115°, Dampfdruck des Na $2 \cdot 10^{-7}$ mm,
○ „ 120°, „ „ Na $5 \cdot 10^{-7}$ mm,
\+ „ 135°, „ „ Na $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm,
□ „ 165°, „ „ Na $8 \cdot 10^{-6}$ mm,
● „ 195°, „ „ Na $5 \cdot 10^{-5}$ mm.

Aus der Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Dampfdichte des Na läßt sich der Wirkungsquerschnitt der Na-Atome berechnen, wie es Datta für die Anregung mit linear polarisiertem Licht getan hat. Es zeigt sich, daß der Wirkungsquerschnitt bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht derselbe ist wie bei Anregung mit linear polarisiertem Licht, nämlich ebenfalls ein 10000faches des gaskinetischen Querschnitts. Dies ist verständlich. Atome, die mit zirkular polarisiertem Licht angeregt sind, unterscheiden sich von Atomen, die mit linear polarisiertem Licht angeregt sind, nur durch die Aufspaltungsniveaus, in denen sie sich befinden. Jeder Übergang von einem Aufspaltungsniveau in ein anderes benachbartes ist gleich wahrscheinlich. Die Folge eines Überganges ist die Depolarisation des Fluoreszenzlichtes. Findet also infolge Störungen eine Depolarisation statt, so muß dies in gleicher Weise für die Anregung mit zirkular polarisiertem wie mit linear polarisiertem Licht gelten. Die

Größe der Störung selbst ist von Datta und Franck weitgehend diskutiert worden.

Zusatz von Gasen.

Theoretisches. Über die Depolarisation der Resonanzfluoreszenz durch Fremdgase liegen nur einige schätzungsweise Angaben von Wood[1]) für die Quecksilberfluoreszenz vor, welche weiter unten angeführt sind. Bei der Natriumfluoreszenz hat Datta gefunden, daß $^1/_2$ mm Argon den

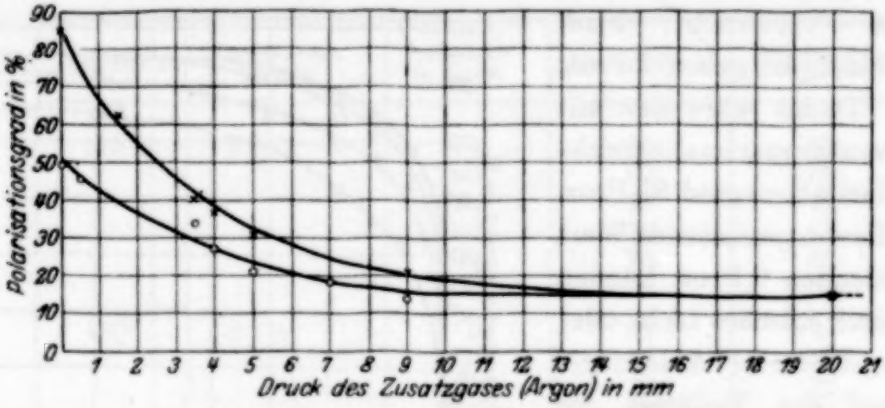


Fig. 8. Depolarisation durch Argon. Temp. 115°.
○ Ohne Magnetfeld. × Mit Magnetfeld (600 Gauß).

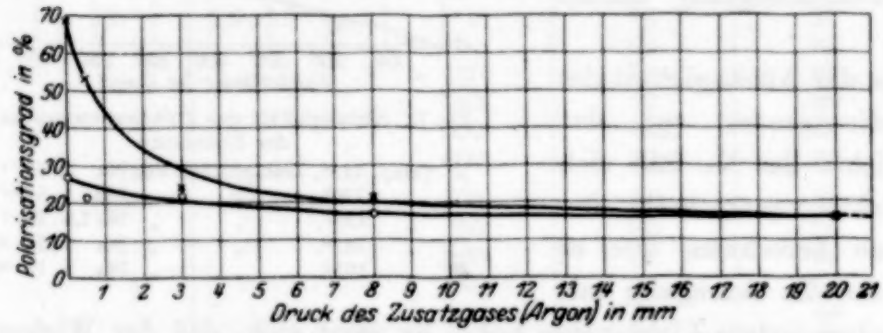


Fig. 9. Depolarisation durch Argon. Temp. 125°.
○ Ohne Magnetfeld. × Mit Magnetfeld (600 Gauß).

Polarisationsgrad noch nicht merklich beeinflußt. Hohe Argondrucke zu verwenden, hat bei der von ihm benutzten Anordnung keinen Sinn. Denn, wie Wood[2]) früher festgestellt hat, treten bei Gaszusatz Stöße zweiter Art auf, durch welche der p_1-Zustand in den p_2-Zustand überführt wird und statt der D_2-Linie die D_1-Linie zur Ausstrahlung gelangt. Die D_1-Linie ist aber bei Anregung mit linear polarisiertem Licht immer unpolarisiert. Deshalb muß mit einem Stoß zweiter Art zwangsläufig eine

[1]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.
[2]) Derselbe, ebenda **37**, 1919.

Depolarisation verbunden sein. Die uns interessierende Art der Depolarisation ist aber eine andere, sie beruht nicht auf dem Stoß zweiter Art, sondern auf der Richtungsänderung der Atome. Diese Schwierigkeit fällt fort, wenn man statt mit linear polarisiertem mit zirkular polarisiertem Licht anregt. Dann sind die *D*-Linien in Fluoreszenz gleich stark polarisiert. Ein Übergang von p_1- in den p_2-Term muß also nicht mit einer Depolarisation verbunden sein.

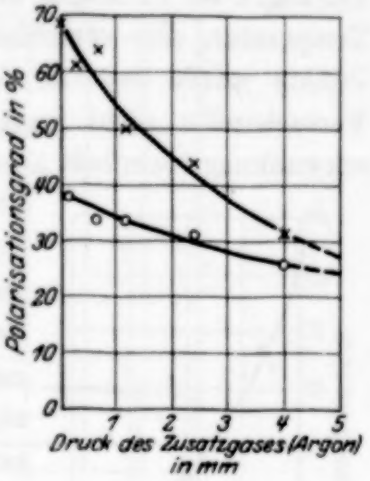


Fig. 10.
Depolarisation durch Argon.
Temp. 140°.
○ Ohne Magnetfeld.
× Mit Magnetfeld (600 Gauß).

Experimentelles. Als Zusatzgase wurden Argon, Neon-Helium, Wasserstoff und Stickstoff verwandt. Argon wurde in sehr reiner Form aus einem Glasballon entnommen, Neon-Helium aus einer Stahlbombe. Eine besondere Versuchsreihe wurde mit Neon-Helium ausgeführt, welches vorher durch Kohle in flüssiger Luft sorgfältig von allen Verunreinigungen befreit worden war. Doch zeigte sich in der Stärke der depolarisierenden Wirkung nicht der geringste Unterschied zwischen gereinigtem und ungereinigtem Neon-Helium. Dies besagt, daß die Polarisation der Fluoreszenz unempfindlich ist gegen Spuren von Verunreinigungen, welche

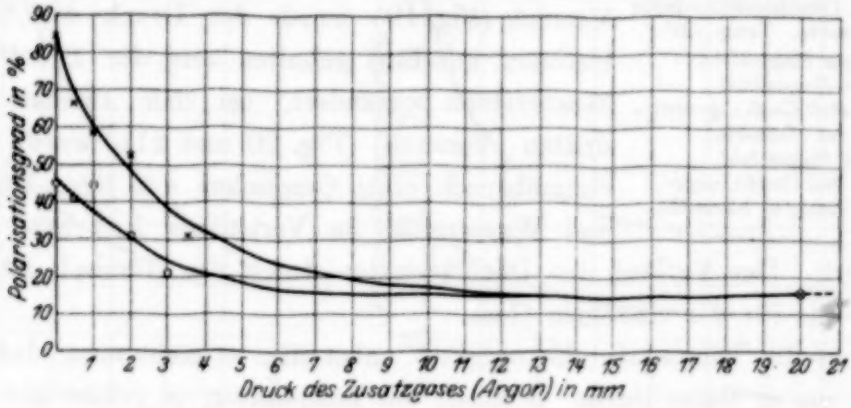


Fig. 11. Depolarisation durch Argon. Temp. 150°.
○ Ohne Magnetfeld. × Mit Magnetfeld (600 Gauß).

spektroskopisch noch sehr gut nachweisbar sind. Wasserstoff wurde vermittelst eines Palladiumröhrchens von außen in die Apparatur gebracht. Stickstoff wurde im Hochvakuum aus Bariumacid erzeugt. Die Gase strömten, ehe sie in das mit Na gefüllte Resonanzgefäß kamen, durch

ein mit Glaswolle gefülltes und in flüssige Luft tauchendes U-Rohr, um zu verhindern, daß Quecksilber in das Resonanzgefäß mitgerissen wurde.

Ergebnis. Die Messungen sind in den Fig. 8 bis 23 aufgetragen. Die Fig. 8 bis 11 zeigen die Depolarisation durch Argon bei verschiedener Temperatur, also verschiedenem Natriumdampfdruck. Die Streuung der Punkte wurde dadurch verursacht, daß die Temperatur während einer Versuchsreihe nicht ganz konstant blieb. Eine kleine Temperaturschwankung beeinflußt aber besonders den Polarisationsgrad ohne Magnetfeld prozentual sehr stark (s. weiter oben, sowie Fig. 6). Besser liegen die Punkte in den Fig. 12 und 13, welche die Depolarisation durch Neon-Helium zeigen. In Fig. 12 sind auch die für ungereinigtes Neon-Helium gemessenen Werte eingezeichnet. Man sieht, daß die Punkte für gereinigtes und ungereinigtes Gas auf ein und derselben Kurve liegen. In den Fig. 14 und 15 ist die Depolarisation durch Wasserstoff, in den Fig. 16 und 17 die Depolarisation durch Stickstoff und in Fig. 18 nochmals die Depolarisation durch Neon-Helium für vier verschiedene Temperaturen dargestellt. Ferner wurde die Depolarisation durch ein Gemisch von Neon-Helium und Wasserstoff untersucht. Bei dem ersten Versuch (Fig. 19) wurde der Druck des Neon-Heliums konstant gehalten und der Druck des Wasserstoffs verändert, bei dem zweiten und dritten Versuch (Fig. 20 und 21) wurde der Gesamtdruck eines Gemisches von Neon-Helium und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 1 verändert. Der Verlauf der Depolarisation durch das Gemisch ist der gleiche wie für die einzelnen Gase.

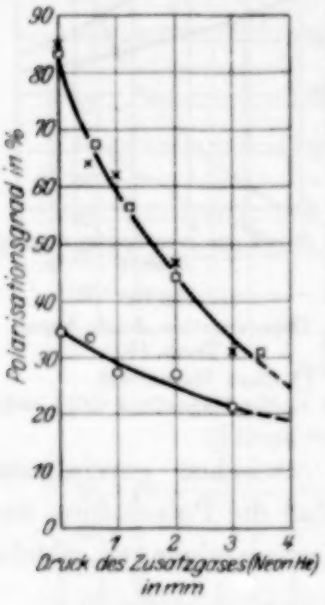


Fig. 12. Depolarisation durch Neon-He. Temp. 130°.
⊙ Ohne Magnetfeld.
× Mit Magnetfeld (600 Gauß), gereinigtes Neon-He.
□ Mit Magnetfeld (600 Gauß), ungereinigtes Neon-He.

Was die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, so sieht man, daß die Kurven um so tiefer liegen, je höher die Temperatur, je größer also der Dampfdruck des Na ist. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sich die Störungen der angeregten Na-Atome durch die benachbarten Na-Atome und die Atome des Fremdgases überlagern und eine doppelte Depolarisation verursachen. Ist der Druck des Fremdgases sehr hoch, über 10 mm, so überwiegt die Störung durch die Atome des Fremdgases, daher gehen dann die Kurven für verschiedene Temperatur (und ver-

schiedene Feldstärke) ineinander über. Bei den vorliegenden Versuchen wurde ihr Verlauf bis zu einem Druck von 30 mm Argon verfolgt und festgestellt, daß die Kurven anscheinend einem bei etwa 15 Proz. liegenden

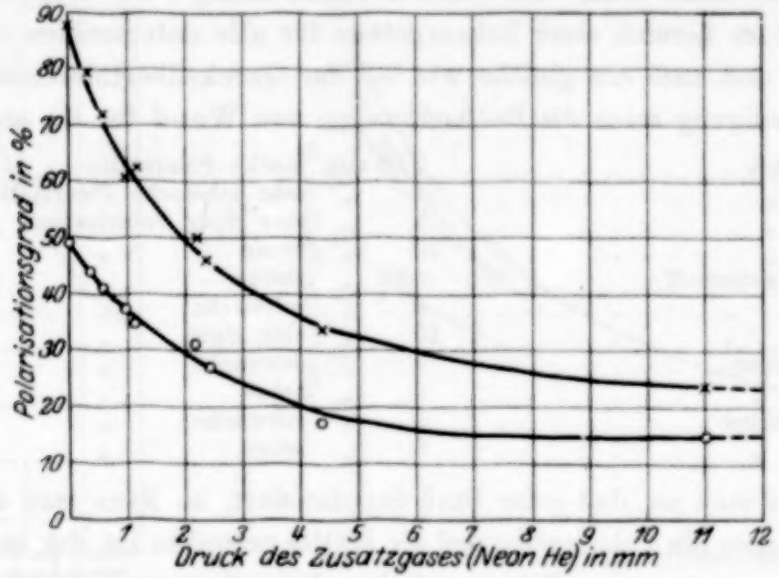


Fig. 13. Depolarisation durch Neon-He. Temp. 110 bis 115°.
○ Ohne Magnetfeld. × Mit Magnetfeld (600 Gauß).

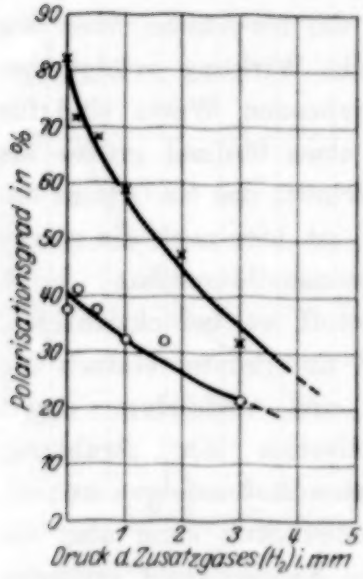


Fig. 14. Depolarisation durch Wasserstoff. Temp. 130°.
○ Ohne Magnetfeld.
× Mit Magnetfeld (600 Gauß).

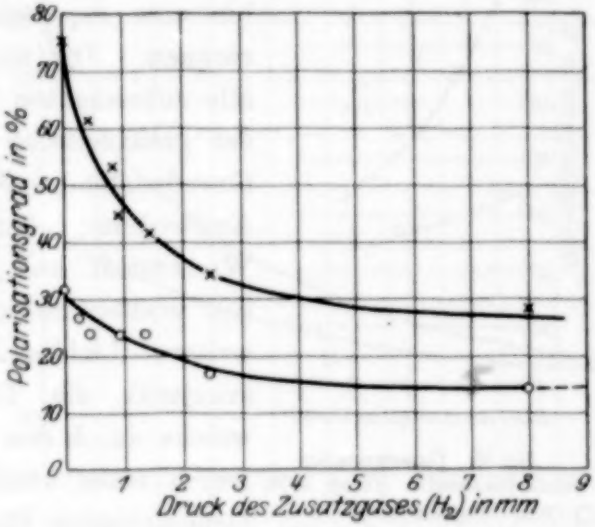


Fig. 15.
Depolarisation durch Wasserstoff. Temp. 145°.
○ Ohne Magnetfeld.
× Mit Magnetfeld (600 Gauß).

Grenzwert zustreben. Ob allerdings dieser Wert, welcher als Mittelwert aus einer großen Zahl ziemlich auseinander liegender Messungen gebildet

wurde, reell ist, bleibt bei der Unsicherheit der Bestimmung von kleinen Polarisationsgraden vermittelst Kalkspat und Nicol vorerst eine offene Frage.

Vergleicht man weiterhin die für verschiedene Gase aufgenommenen Kurven, so sieht man, daß die Größenordnung der Depolarisation wenigstens im Bereich einer Zehnerpotenz für alle untersuchten Gase die gleiche ist und auch die gleiche wie bei der Quecksilberfluoreszenz. Zur Vervollständigung seien die Beobachtungen von Wood für Hg angeführt.

Luft	0,65 mm,	starke	Polarisation
„	4 „	sehr schwache	Polarisation
„	5 „	eine Spur	Polarisation
„	10 „	keine	„
Wasserstoff	0,65 „	starke	„
„	4 „	schwache	„
„	10 „	eine Spur	„
Argon	3 „	schwache	„
„	5 „	keine	„
Helium	2 „	schwache	„
„	6 „	keine	„

Nimmt man an, daß jeder Stoß depolarisiert, so kann man aus dem Druck, bei dem die Polarisation auf die Hälfte gesunken ist, der bekannten mittlereren Lebensdauer der angeregten Na-Atome und dem gaskinetischen Querschnitt der Atome des Zusatzgases nach den Formeln der kinetischen Gastheorie den Bereich der Na-Atome, über den hin eine depolarisierende Wirkung erfolgt, berechnen. Die sich ergebenden Werte sind für alle untersuchten Gase etwa fünfmal größer als der gaskinetische Querschnitt des Na-Atoms im Grundzustand. Jedoch ist hier noch die starke Auslöschung der Resonanzfluoreszenz durch Wasserstoff und Stickstoff zu berücksichtigen. Ein auslöschender Stoß unterbindet einfach die weitere Lichtemission und verhindert damit eventuell die Depolarisation der Strahlung, welche durch den nächsten Stoß erfolgen könnte. Durch einen auslöschenden Stoß kann also die Depolarisation für einen Elementarakt teilweise aufgehoben werden. Hat man depolarisierende und auslöschende Stöße, so werden sich ihre Wirkungen überlagern. Je nach den Verhältnissen, nach der relativen Stärke von depolarisierender und auslöschender Wirkung, wird man eine resultierende Verminderung oder Verstärkung der Polarisation durch die Stöße erhalten.

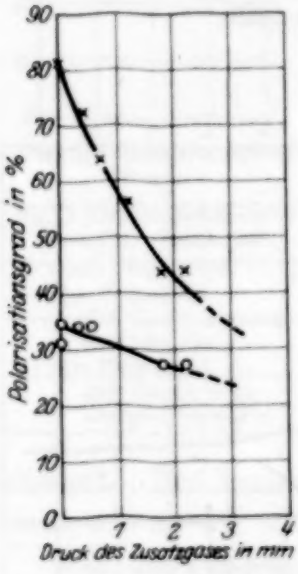


Fig. 16 Depolarisation durch Stickstoff. Temp. 135°.
○ Ohne Magnetfeld.
× Mit Magnetfeld (600 Gauß).

Daß unter geeigneten Bedingungen eine solche Verstärkung eintritt, wurde für die Quecksilberfluoreszenz in einer früheren Arbeit des Verfassers gezeigt [1]). Man könnte daran denken, bei der Na-Fluoreszenz

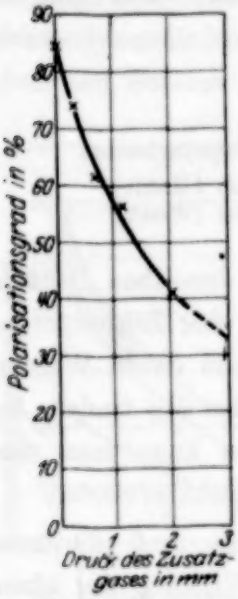


Fig. 17. Depolarisation durch Stickstoff. Temp. 120°. Mit Magnetfeld (600 Gauß).

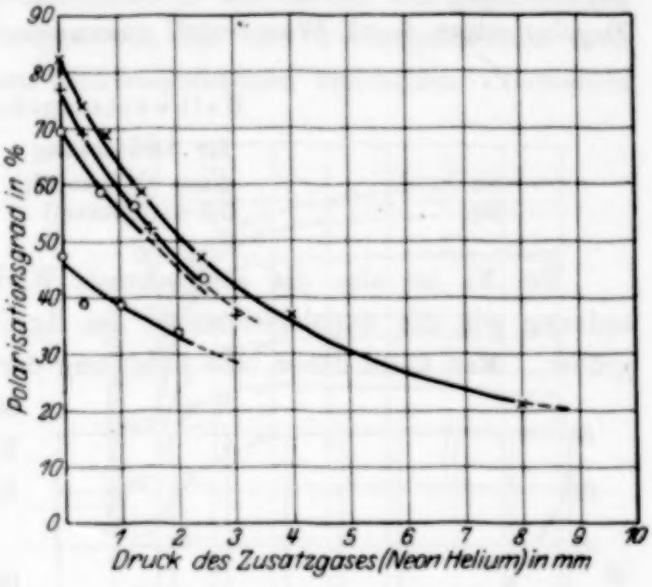


Fig. 18. Depolarisation durch Neon-He. Magnetfeld (600 Gauß). Temperatur: × 130°. + 142°. ○ 150°. ● 172°.

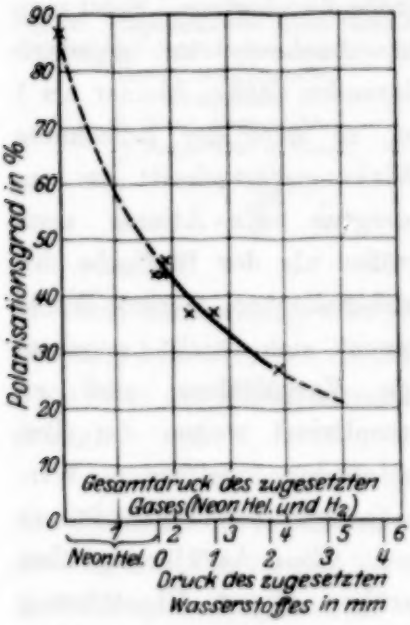

Polarisationsgrad in %
Gesamtdruck des zugesetzten Gases (Neon Hel. und H2)
Neon Hel.
Druck des zugesetzten Wasserstoffes in mm

Fig. 19. Depolarisation durch Neon-He und Wasserstoff. Temp. 135°. Magnetfeld 600 Gauß.

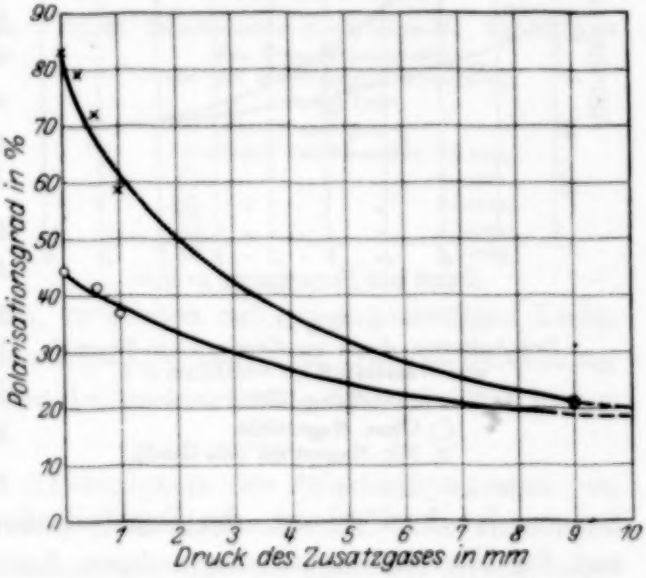


Fig. 20. Depolarisation durch ein Gemisch von Neon-He und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1. Temp. 130°. ○ Ohne Magnetfeld. × Mit Magnetfeld (600 Gauß).

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

nach einer ähnlichen Erscheinung zu suchen. Daß dies ziemlich aussichtslos ist, sieht man sofort ein, wenn man die Halbwertsdrucke für Depolarisation und Auslöschung bei Hg und Na miteinander vergleicht. In der folgenden Tabelle sind die Werte für die Auslöschung und die Depolarisation durch Wasserstoff zusammengestellt.

Halbwertsdrucke

	für Auslöschung	für Depolarisation
Na	2 mm (Mankopff)	2 mm (Hanle)
Hg	0,2 mm (Stuart)	etwa 4 mm (Wood)

Bei Na ist also die auslöschende Wirkung von derselben Größenordnung wie die depolarisierende, bei Hg ist sie um eine Zehnerpotenz größer. Man kann daher eine Erhöhung der Polarisation durch Wasserstoff wohl bei Hg finden, bei Na hingegen kann man eine Erhöhung nicht erwarten.

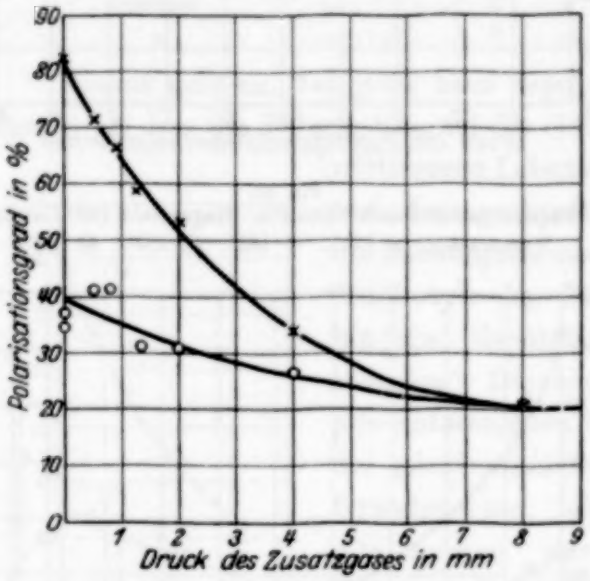


Fig. 21.
Depolarisation durch ein Gemisch von Neon-He und Wasserstoff im Verhältnis 2:1.
Temp. 135°.
○ Ohne Magnetfeld.
× Mit Magnetfeld (600 Gauß).

Immerhin muß die auslöschende Wirkung der einen Stöße die Ausbeute an Depolarisation durch die anderen Stöße herabsetzen. Setzt man die Ausbeute an depolarisierenden Stößen kleiner als 1 an, so wird der berechnete Wirkungsquerschnitt der angeregten Na-Atome noch größer als der fünffache des gaskinetischen. Genaue Werte lassen sich nicht angeben. Die Verhältnisse sind zu kompliziert wegen der drei ineinander greifenden Wirkungen, der Auslöschung, der Depolarisation infolge Richtungsänderung und der Überführung in den anderen Zustand. Eine Aufklärung über die einzelnen Vorgänge, insbesondere auch darüber, ob jede Überführung vom p_1-Zustand in den p_2-Zustand mit einer Depolarisation der nachher ausgesandten Strahlung verbunden ist, würde man erst dann bekommen, wenn man nur mit einer der D-Linien anregen und auch im Fluoreszenzlicht die D-Linien trennen würde.

Daß der depolarisierende Wirkungsquerschnitt der Na-Atome ein Vielfaches des gaskinetischen sein würde, war von vornherein zu vermuten. Erstens ist der Querschnitt des angeregten Atoms natürlich größer als derjenige des unangeregten, und zweitens werden sich die gegenseitigen elektrodynamischen Einwirkungen von Na und Fremdgasatomen noch über den Bereich der äußeren Elektronenbahnen erstrecken. Immerhin

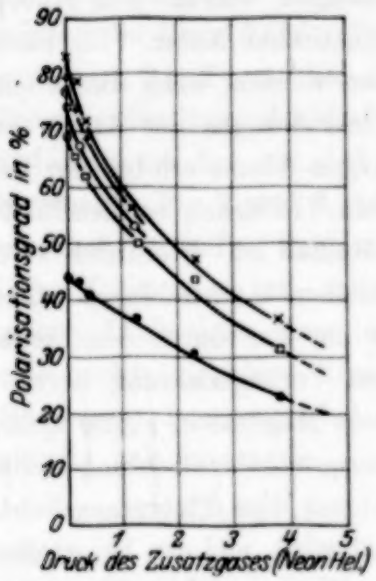


Fig. 22. Depolarisation durch Neon-He. Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Druck des Neon-He. Temp. 135°.
● Ohne Magnetfeld.
□ Magnetfeld 60 Gauß.
○ - 120 -
+ - 300 -
× - 600 -

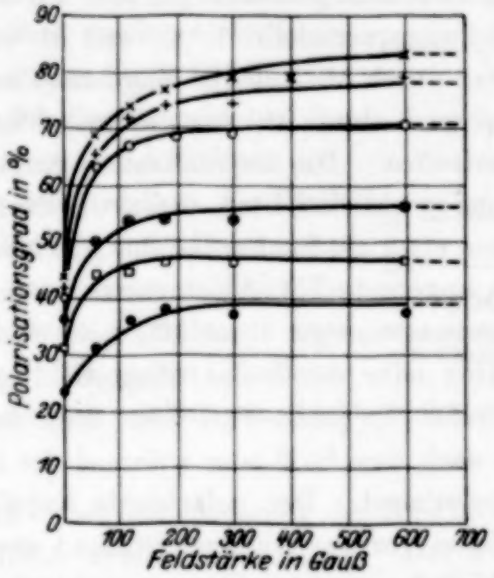


Fig. 23. Depolarisation durch Neon-He. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der magnetischen Feldstärke. Temp. 135°.
× Ohne Zusatzgas.
+ Druck des Neon-He 0,2 mm.
○ - - - 0,4 mm.
⊗ - - - 1,2 mm.
□ - - - 2,3 mm.
● - - - 3,7 mm.

ist diese Einwirkung sehr klein, verglichen mit der gegenseitigen Beeinflussung benachbarter Na-Atome selbst, welche nach Dattas Berechnung noch über ein Zehntausendfaches des gaskinetischen Querschnittes hinaus erfolgt.

Interessant ist auch die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Feldstärke bei verschiedenem Neon-Helium-Druck. Die Messungen sind in den Fig. 22 und 23 zusammengestellt. Je höher der Druck, desto tiefer liegen die Kurven. Zuerst steigt der Polarisationsgrad mit der Feldstärke sehr stark an, dann langsamer, und erreicht bei hohen Feldstärken einen Grenzwert. Dieser wird um so schneller erreicht, je höher der Druck ist; er ist für jeden Druck verschieden. Die Verhältnisse liegen also hier ganz anders als bei der Abhängigkeit des Polarisations-

grades von der Feldstärke bei verschiedenem Na-Dampfdruck (s. Fig. 6). Dort laufen alle Kurven auf ein und denselben Grenzwert zu, nämlich 85 Proz. Dies kann man so deuten, daß die angeregten Na-Atome durch das Magnetfeld der Einwirkung der benachbarten Na-Atome entzogen werden, nicht aber der Einwirkung der Argonatome. Wir haben es sicher mit zwei ganz verschiedenen Wirkungen zu tun. Die Einwirkung der Na-Atome geschieht auf sehr weite Entfernungen, was aus dem großen Wirkungsquerschnitt folgt, und ist wohl magnetischer Natur. Sie kann daher durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben werden, wenn dieses nur genügend stark ist, um die magnetischen Einwirkungen der Atome zu übertreffen. Die Depolarisation durch die Argon-Atome erfolgt nur bei einem wirklichen Stoß, wobei der Stoßradius ein Vielfaches, bei den Edelgasen etwa ein Fünffaches, des gaskinetischen Radius ist. Hierdurch wird das angeregte Na-Atom entweder zur plötzlichen Ausstrahlung seiner Anregungsenergie veranlaßt, oder wenigstens aus der durch den Lichtvektor oder durch das Magnetfeld gegebenen Vorzugsrichtung herausgedreht. In jedem Fall nutzt dann das stärkste Magnetfeld nichts mehr, die nach dem Stoß oder während des Stoßes ausgesandte Strahlung bleibt unpolarisiert. Der polarisierte Anteil besteht aus dem Fluoreszenzlicht, welches vor der mittleren Stoßzeit ausgestrahlt wird, und der bei großer Feldstärke erreichte Grenzwert ist eben dieser Wert, welcher sich ergibt, wenn die Atome in der Zeit vor dem Stoß vollständig gerichtet sind und in diesem Zustand maximale Polarisation ausstrahlen.

Ausblick. Die Anregung der Resonanzfluoreszenz mit zirkular polarisiertem Licht kann noch für die Untersuchung anderer wichtiger Fragen benutzt werden. Interessant wäre z. B. die Anregung der Fluoreszenz mit zirkularem Licht im elektrischen Felde. Sowohl bei Na wie bei Hg fallen dann jeweils zwei Terme so zusammen, daß vom gleichen Term eine links und eine rechts zirkulare Komponente gleicher Intensität ausgehen, man könnte daraus folgern, daß bei Anregung mit links zirkularem Licht auch die rechts zirkulare Komponente in Fluoreszenz erscheint, das Fluoreszenzlicht durch das elektrische Feld mithin depolarisiert wird. Es lassen sich jedoch Gesichtspunkte dafür angeben, daß in diesem Fall jeweils nur diejenigen Komponenten in Fluoreszenz erscheinen, mit welchen angeregt wird, daß also auch im elektrischen Felde die zirkulare Polarisation der Resonanzstrahlung erhalten bleibt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Na-Fluoreszenz im elektrischen Felde vor. Es wird beabsichtigt, solche Versuche im elektrischen Felde auszuführen.

Es gibt aber auch Fälle, bei denen die Fluoreszenz sicher depolarisiert ist. Ein Beispiel bietet die grüne Thalliumlinie 5351, welche bei Anregung der Thalliumfluoreszenz durch die ultraviolette Linie 3776 außer dieser Linie selbst in Fluoreszenz erscheint. Bei Thallium ist der Normalzustand der $2\,p_2$-Zustand, der Anregungszustand der $2\,s$-Zustand, die auf diesen Term führende Linie ist die Resonanzlinie 3776. Von diesem $2\,s$-Term ist erstens ein Rücksprung auf den $2\,p_2$-Term möglich, dies gibt wieder die Linie 3776 selbst (Fig. 24), zweitens ein Übergang zum $2\,p_1$-Term, dies gibt die grüne Linie 5351. Die Zeemanaufspaltung der drei Terme ist dieselbe wie bei den D-Linien von Na, nur sind jetzt Anfangs- und Endterm vertauscht (s. Fig. 2 und 3, in denen jetzt einfach die Pfeile umzukehren sind). Regt man wieder mit einer links zirkularen Komponente an, so enthält das Fluoreszenzlicht der grünen Linie außer einer links zirkularen Komponente noch eine rechts zirkulare Komponente. Die grüne Thalliumfluoreszenz kann also bei Anregung mit zirkularem Licht nicht vollständig polarisiert sein.

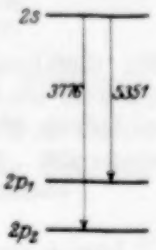


Fig. 24. Niveauschema von Thallium.

Zusammenfassung. Versuche über die Anregung der Na-Fluoreszenz mit zirkular polarisiertem Licht werden beschrieben. Der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes beträgt im Magnetfeld 87 Proz., der theoretische Wert 100 Proz. Die Differenz ist durch die Anordnung der Apparatur gegeben. Ohne Feld ist der theoretische Wert ebenfalls 100 Proz., der gemessene über 60 Proz. Dieser kleine Polarisationsgrad ist auf gegenseitige Störungen benachbarter Atome zurückzuführen. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Dampfdruck des Na und von der magnetischen Feldstärke wird untersucht.

Die Polarisation wird durch Zusatz von Argon, Neon, Helium, Wasserstoff und Stickstoff geschwächt. Die Abhängigkeit vom Gasdruck, von der Dampfdichte des Natriums und von der magnetischen Feldstärke wird verfolgt und gedeutet.

Weitere wichtige, die Anregung mit zirkularem Licht betreffende Probleme werden behandelt.

Halle, Physikalisches Institut, November 1926.

Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung.

Von **F. Zernike** und **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926.)

Die Einführung einer Verteilungsfunktion für die gegenseitige Entfernung der Moleküle ermöglicht die Ableitung einer Formel für die Zerstreuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten, welche alle Eigentümlichkeiten der Beobachtungen gut wiedergibt. Für ein einfaches eindimensionales Modell werden die Rechnungen vollständig durchgeführt und die Ergebnisse graphisch dargestellt.

I. Einleitung. Wird eine Flüssigkeit nach der Debye-Scherrerschen Methode mit monochromatischen Röntgenstrahlen durchstrahlt, so werden diese bekanntlich gebeugt, und wenn man die beobachtete Intensität als Funktion des Beugungswinkels aufträgt, bekommt man eine Kurve, deren typischer Verlauf in der schematischen Fig. 1 angegeben ist.

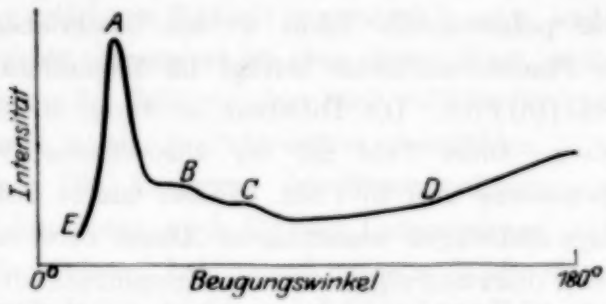


Fig. 1. Experimenteller Intensitätsverlauf der Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten.

Das Hauptmaximum bei *A* (der sogenannte „Flüssigkeitsring") ist bisweilen von einem oder zwei Nebenmaxima, bei *B* und *C*, begleitet, während bei noch größeren Winkeln, *D* (bei genügend harter Strahlung), die Kurve einen glatten typischen Verlauf[1]) zeigt. Bemerkenswert ist weiter die sehr geringe Intensität bei kleinen Winkeln, *E*, welche neuerdings von dem einen von uns nochmals sichergestellt wurde[2]).

---

[1]) Dieser Verlauf wird bekanntlich größtenteils verursacht durch den „Polarisationsfaktor" $(1 + \cos^2 \varphi)/2$. Im folgenden wird dieser Einfluß außer Betracht gelassen, da es leicht ist, ihn nachher in Rechnung zu setzen.

[2]) J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926; C. W. Hewlett, Phys. Rev. **20**, 688, 1922.

Wenn wir jetzt zur Erklärung der Beugungserscheinung schreiten, so ist von vornherein daran festzuhalten, daß nur eine mehr oder weniger regelmäßige Anordnung der Elektronen in der Flüssigkeit die Ursache davon sein kann.

Diese Anordnung zerfällt jedoch in drei Teile:

1. Die Anordnung der Elektronen im Atom,
2. „ „ „ Atome im Molekül,
3. „ „ „ Moleküle in Hinsicht aufeinander.

Der letzte Punkt ist früher oft nicht genügend betont worden[1]); erst durch die Arbeiten von Keesom[2]) ist er ins richtige Licht gerückt; in der vorliegenden Arbeit wird erstmalig sein Einfluß auf die Beugung genau in Rechnung gesetzt.

Vorher werde jedoch kurz der Einfluß der beiden Ursachen 1 und 2 besprochen.

1. Die Anordnung der Elektronen im Atom würde an sich schon genügen, einen Beugungseffekt zu erzeugen, auch dann, wenn die verschiedenen Atome als voneinander unabhängig zu behandeln wären.

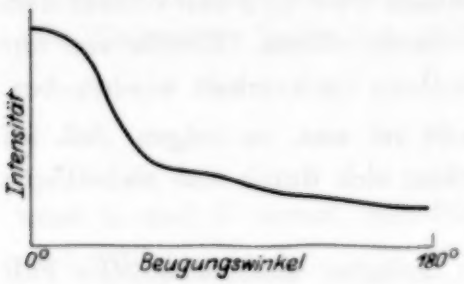


Fig. 2.
Intensitätsverlauf bei Beugung durch ein Atom.

Fig. 3.
Beugung durch ein zweiatomiges Molekül.

Der Intensitätsverlauf dieses Effekts ist aber identisch mit dem als „*F*-Kurven" bezeichneten Verlauf der Intensitäten von Kristallreflexionen[3]). Diese *F*-Kurven haben wesentlich immer die typische Form, welche in Fig. 2 dargestellt ist (schematisch).

2. Für jede Anordnung der Atome im Molekül kann man die dadurch verursachte Beugung berechnen. Als Beispiel ist in Fig. 3 die

---

[1]) Siehe z. B. Wyckoff, The Structure of crystals, S. 383 ff., 1924.

[2]) W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922 und **26**, 112, 1923.

[3]) W. L. Bragg, C. G. Darwin, R. W. James, Phil. Mag. (7) **1**, 897, 1926; R. J. Havighurst, Phys. Rev. **28**, 869, 1926.

Beugung durch ein zweiatomiges Molekül dargestellt (zwei streuende Punkte in konstantem Abstand), welcher Fall von Ehrenfest[1]) berechnet wurde. Auch in komplizierteren Fällen sieht die Kurve nicht wesentlich anders aus[2]). Wie man aus den Fig. 2 und 3 unmittelbar erkennt, genügen diese zwei Ursachen nicht zur restlosen Erklärung des beobachteten Verlaufs (Fig. 1). Namentlich bleiben unerklärt erstens die geringe Intensität bei kleinen Winkeln, E, und zweitens die Höhe und Schärfe des Maximums bei A.

Diese beiden Besonderheiten rühren, wie im folgenden gezeigt wird, daher, daß bei diesen kleinen Beugungswinkeln die Korrelation der Lagen benachbarter Moleküle zu berücksichtigen ist.

Daß dies gerade den gewünschten Erfolg haben kann, ist verständlich, wenn man an einen Kristall denkt. Dort sind die Lagen der verschiedenen Moleküle streng korreliert, und im Kristallbeugungsbild ist in der Tat das erste scharfe Maximum durch ein Gebiet sehr geringer Schwärzung vom unabgelenkten Strahle getrennt.

Dagegen ist zu erwarten, daß bei zunehmenden Beugungswinkeln der Einfluß einer derartigen Korrelation immer geringer wird. Mit anderen Worten, bei großen Beugungswinkeln wird sich der Verlauf dem des anderen extremen Falles, d. h. eines Gases, nähern. Hierfür und nur hierfür würden die Fig. 2 bzw. 3 den wahren Sachverhalt wiedergeben.

Hauptzweck der vorliegenden Arbeit ist nun, zu zeigen, daß bei konsequenter Behandlung der ganze Verlauf sich durch eine einheitliche Formel ausdrücken läßt.

Zur Verdeutlichung wird vorher ein einfacher eindimensionaler Fall behandelt, wo sich die ganze Rechnung ohne Schwierigkeiten durchführen läßt.

II. Die Anordnungswahrscheinlichkeiten beim eindimensionalen Modell. Wir denken uns N Stäbchen von der Länge a auf einer Strecke von der Länge L willkürlich nebeneinander gelagert. Jedes Stäbchen werde durch die Lage seines Mittelpunktes angegeben. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß in einer Entfernung zwischen x und $x + dx$ von einem bestimmten Mittelpunkt ein anderer Mittelpunkt liegt. Diese Wahrscheinlichkeit sei $g(x)\,dx$. Es genügt, nur positive x zu betrachten, weil $g(-x) = g(x)$.

---

[1]) P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam **17**, 1184, 1915.
[2]) P. Debye und P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916, S. 22.

Offenbar ist $g(x) = 0$ für $x < a$. Für $a < x < 2a$ kann kein anderes Molekül auf x liegen, wenn die beiden Endpunkte von x belegt sind. Allgemein ist für $ka < x < (k+1)a$ die Zahl der Moleküle auf x höchstens $k-1$.

Es liegt deshalb nahe, die Wahrscheinlichkeit $g_k(x)\,dx$ einzuführen, daß, von einem bestimmten Molekül an gerechnet, das k-te Molekül zwischen x und $x + dx$ fällt. Aus diesen $g_k(x)$ wird man

$$g(x) = \sum g_k(x) \tag{1}$$

finden; nach dem Obigen ist für jeden Wert von x die Gliederzahl endlich.

Offenbar kommt es auf das Verteilungsgesetz der Zwischenräume an, und dieses hängt nur dadurch von den Moleküllängen a ab, daß diese den freien Spielraum auf $L - Na$ beschränken. Das heißt also, wenn wir nur die Zwischenräume aneinanderreihen, so haben wir eine Strecke von der Länge $L - Na$ vor uns, welche durch N willkürlich darauf gestreute Punkte geteilt ist. Das ist dasselbe Problem wie bei der Weglänge in der Gastheorie, und das Verteilungsgesetz für die Länge x' einer Teilstrecke lautet bekanntlich

$$\frac{1}{l}\, e^{-\frac{x'}{l}},$$

wenn L und N derart unendlich werden, daß $L - Na/N =$ konstant $= l$ wird.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß die Summe von k Teilstrecken zwischen x' und $x' + dx'$ liegt, findet man

$$dx' \frac{x'^{k-1}}{l^k (k-1)!}\, e^{-\frac{x'}{l}}.$$

Schieben wir jetzt an jedem Teilpunkt eine Länge a ein, so entsteht die ursprüngliche Verteilung. Es wird für g_k gelten $x = x' + ka$ und damit

$$\left.\begin{aligned} g_k(x) &= \frac{(x-ka)^{k-1}}{l^k (k-1)!}\, e^{-\frac{x-ka}{l}} \quad \text{für} \quad x > ka \\ \text{und} \qquad g_k(x) &= 0 \qquad\qquad\qquad\quad \text{für} \quad x < ka. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Sodann folgt aus (1)

$$g(x) = \frac{1}{l}\left[e^{-\frac{x-a}{l}} + \frac{x-2a}{l.1!}e^{-\frac{x-2a}{l}} + \frac{(x-3a)^2}{l^2.2!}e^{-\frac{x-3a}{l}} + \cdots\right], \quad (3)$$

wobei die Reihe so lange fortzusetzen ist, wie die Exponenten negativ sind. Es ist l der mittlere Zwischenraum und $l + a$ die mittlere Entfernung der Mittelpunkte benachbarter Moleküle.

Die Formel (3) ist in Fig. 4 graphisch dargestellt für die drei Fälle: $l = 0{,}5$, 0,25, 0,1 und $l + a = 1$. Nimmt man x so groß, daß der

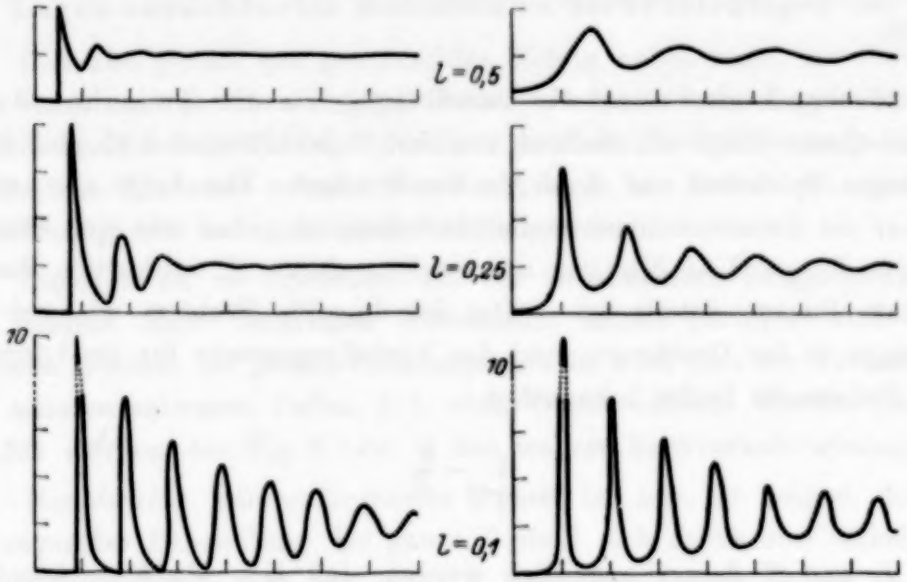


Fig. 4. Verteilungsfunktion $g(x)$ für eindimensionale Moleküle nach (3).

Fig. 5. Intensitätsverlauf im Beugungsbild für dieselben drei Fälle wie Fig. 4.

Einfluß des Anfangsmoleküls nicht mehr bemerkbar ist, so wird $g(x)$ einen konstanten Wert annehmen, der gleich $1/l + a$ sein muß, da im Mittel $1/l + a$ Moleküle auf der Längeneinheit liegen. Man sieht aber, daß die Annäherung an diesen Wert im ersten Falle, mit großem relativen Spielraum, viel schneller stattfindet als im letzten, wo die Moleküle einander durch die Geringfügigkeit des Spielraums stark beeinflussen.

III. Intensitätsverlauf im Beugungsbild dieses Modells. Man denke sich ein Plangitter, dessen Elemente parallele Streifen sind, welche innerhalb eines gewissen Spielraums beweglich sind in derselben Art wie die oben betrachteten „Stäbchenmoleküle“. Auf dieses Plangitter falle senkrecht eine Lichtwelle ein, welche nach $\cos(2\pi\nu t)$ schwinge. Wir fragen nach der Intensität des über den Winkel φ abgebeugten Lichtes.

Gibt jeder Streifen die Streuamplitude $A(\varphi)$, so wird für die Amplitude der gebeugten Welle gefunden

$$\sum A \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{d_k}{\lambda}\right),$$

wo d_k die Entfernung des k-ten Streifens zur gebeugten Wellenfront ist.

Die Intensität wird also (bei bestimmter Lagerung der Streifen) das quadratische Zeitmittel

$$I(\varphi) = \frac{A^2}{2}\left[\sum \cos 2\pi \frac{d_k}{\lambda}\right]^2 + \frac{A^2}{2}\left[\sum \sin 2\pi \frac{d_k}{\lambda}\right]^2$$

$$= \frac{A^2}{2} \sum_k \sum_l \cos \frac{2\pi}{\lambda}(d_k - d_l). \qquad (4)$$

Um den Mittelwert dieser Doppelsumme über alle Lagerungen zu finden, berechnen wir zuerst bei bestimmtem k den Mittelwert

$$\overline{\sum_l \cos \frac{2\pi}{\lambda}(d_l - d_k)} = 1 + 2 \overline{\sum_{l>k} \cos \frac{2\pi}{\lambda}(d_l - d_k)}. \qquad (5)$$

Ist x die Entfernung des l-ten Streifens vom k-ten, so wird, wenn wir $l - k$ gleich m setzen, $d_l - d_k = x_m \sin\varphi$ und

$$\overline{\cos \frac{2\pi}{\lambda}(d_l - d_k)} = \overline{\cos \frac{2\pi x_m \sin\varphi}{\lambda}} = \int_0^\infty dx\, g_m(x) \cos \frac{2\pi x \sin\varphi}{\lambda}.$$

Aus Formel (2) findet man

$$\int_0^\infty dx\, g_m(x) \cos \frac{2\pi x \sin\varphi}{\lambda}$$

$$= \int_{ma}^\infty dx\, \frac{(x - ma)^{m-1}}{l^m (m-1)!} e^{-\frac{x-ma}{l}} \cos \frac{2\pi x \sin\varphi}{\lambda} = \Re\left\{\frac{e^{ma\,yi}}{(1 - yi)^m}\right\},$$

wo zur Abkürzung $\alpha = a/l$ und $y = 2\pi l \sin\varphi/\lambda$ gesetzt wurde, und $\Re$ den reellen Teil bezeichnet.

Der Mittelwert (5) wird damit

$$1 + 2\sum_{m=1}^\infty \Re\left\{\frac{e^{m\alpha i}}{(1 - yi)^m}\right\} = \Re\left\{\frac{1 - yi + e^{\alpha y i}}{1 - yi - e^{\alpha y i}}\right\}.$$

Da in diesem Ausdruck k nicht vorkommt, so ergibt die noch auszuführende Summierung über k einen Faktor N.

Also folgt aus (4) in reeller Schreibweise

$$I(\varphi) = \tfrac{1}{3} N A^2 \frac{\frac{1}{2} y^2}{1 - \cos \alpha y + y \sin \alpha y + \frac{1}{2} y^2}. \qquad (6)$$

Diese Formel ist als Funktion von $(l + a) \sin \varphi / \lambda$ dargestellt in Fig. 5. Hierbei sind $\frac{1}{3} N A^2$ und $l + a$ gleich 1 gesetzt, während l dieselben Werte 0,5, 0,25, 0,1 hat wie in den korrespondierenden Kurven der Fig. 4.

Wie man sieht, werden bei zunehmender Korrelation die Maxima schärfer; gleichzeitig findet eine Verschiebung statt.

Bei großen Beugungswinkeln nähert sich die Intensität dem konstanten Wert $\frac{1}{3} N A^2$, welcher von unabhängigen Molekülen gegeben wird.

Bei kleinen Beugungswinkeln nähert sich die Intensität dem Werte $\frac{1}{2} N A^2 l^2/(l + a)^2$ und wird demnach bei relativ kleinem Spielraum sehr gering.

IV. Übertragung auf eine wirkliche Flüssigkeit. Beim dreidimensionalen Falle wird man ebenso damit anfangen, eine Funktion $g(r)$ zu definieren: die Wahrscheinlichkeit, daß sich im Volumenelement dv, welches eine Entfernung r vom Mittelpunkt irgend eines bestimmten Moleküls hat, das Zentrum eines anderen Moleküls befindet, soll $g(r)\, dv$ sein. Das heißt auch, $g(r)$ gibt die mittlere Dichte der Molekülzentren, wenn vorausgesetzt wird, daß ein Molekülzentrum im Ursprung liegt.

Der einfachste Fall starrer kugelförmiger Moleküle ohne Anziehungskräfte schließt sich unmittelbar an das oben betrachtete eindimensionale Modell an. Es wird hier a der Kugeldurchmesser, l der Spielraum, d. h. Kugeln vom Durchmesser $a + l$ würden den verfügbaren Raum bei dichtester Packung gerade ausfüllen. Es ist leicht einzusehen, daß für kleine Werte von l/a die Funktion g einen ähnlichen Verlauf wie die Kurven der Fig. 4 zeigen wird, jedenfalls mit dem Unterschied, daß die Maxima nicht nahe an ka liegen ($k = 1, 2, 3 \ldots$), sondern an $a\sqrt{k}$, wie es den Entfernungen in der dichtesten Packung entspricht. Auch das schnelle Abklingen bei zunehmendem r für etwas größeren Spielraum wird sich hier, und zwar in noch höherem Grade, wiederfinden.

Es wäre wohl sehr schwierig, die Funktion g auch nur für diesen Fall genau zu berechnen, und es hätte auch keinen rechten Zweck, weil

die wirklichen Flüssigkeiten zu weit von diesen einfachsten Voraussetzungen abweichen. Während es also nicht gelingt, g für wirkliche Verhältnisse molekulartheoretisch zu berechnen, ist es doch wichtig, diese Funktion einzuführen, weil durch sie die Beugungserscheinung bestimmt wird, und sie umgekehrt, wie wir zeigen werden, aus der beobachteten Beugung berechenbar ist. Das bedeutetalso: g enthält alle diejenigen Besonderheiten der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle, über welche Beugungsbeobachtungen Aufschluß geben können.

Die folgenden Eigenschaften von $g(r)$ werden für die weitere Rechnung Anwendung finden.

Bei großem r muß $g(r)$ sich dem allgemeinen Mittelwert der Dichte nähern, welche ϱ sei (ϱ = Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit). Man wird Konvergenzschwierigkeiten vermeiden, wenn man mit $g_0(r) = g(r) - \varrho$ rechnet.

Wir fragen nach der Bedeutung des Volumenintegrals über ein großes Volumen V:

$$\int_V dv\, g(r) = \varrho V + \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 g_0(r). \tag{7}$$

Das letzte Integral über g_0 sei mit G bezeichnet. Nun sei n die Zahl der Moleküle, welche zu einer bestimmten Zeit im Volumen V liegen, wo V ein begrenzter Teil einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit ist. V werde in gleiche Volumenelemente der Größe Δ geteilt gedacht, mit Abmessungen klein gegen die Molekulardimensionen. Jedem Volumenelement Δ_k sei eine Zahl γ_k zugeordnet, welche gleich $1/\Delta$ oder gleich Null ist, je nachdem Δ_k durch einen Molekülmittelpunkt besetzt ist oder nicht. Dann kann geschrieben werden

$$n = \sum_k \gamma_k \Delta_k \quad \text{und} \quad n^2 = \sum_k \gamma_k \Delta_k \sum_l \gamma_l \Delta_l. \tag{8}$$

Um aus (8) $\bar{n}^2$ zu finden, bilden wir zuerst den Mittelwert $\bar{\gamma}_l$, welcher zu einem bestimmten besetzten Δ_k gehört. Nach dem Vorhergehenden ist $\bar{\gamma}_l = g(r_{kl})$ für $l \neq k$, während $\bar{\gamma}_l = 1/\Delta$ für $l = k$. Der Mittelwert der l-Summe wird daher

$$\sum_l \bar{\gamma}_l \Delta_l = 1 + \int_V dv\, g(r) = \varrho V + 1 + G. \tag{9}$$

Da (9) unabhängig von der Wahl des besetzten Δ_k ist, wird aus (8)

$$\overline{n^2} = (\varrho V + 1 + G)\,\overline{\sum_k \gamma_k \Delta_k} = (\varrho V + 1 + G)\,\bar{n}$$

und somit die Schwankung

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \bar{n}\,(1 + G), \tag{10}$$

da $\varrho V = \bar{n}$ ist.

Es ist also $V(1 + G)$ der Faktor, um welchen die Schwankung der Molekülzahl — oder die Dichteschwankung, oder die relative Dichteschwankung — in der Flüssigkeit größer ist als im idealen Gase von derselben Dichte. Nach den bekannten Schwankungsformeln ist dieser Faktor gleich dem Verhältnis der Kompressibilitäten. Für eine inkompressible Flüssigkeit wird demnach $G = -1$ sein[1]).

Für die Berechnung der Beugung in unserer Flüssigkeit haben wir die Formel (4) sinngemäß auf den dreidimensionalen Fall anzuwenden. Wir legen den Koordinatenursprung in das k-te Molekülzentrum, die X-Achse in die Winkelhalbierende des Winkels $\pi - \varphi$, wo φ der Beugungswinkel ist. Dann wird $d_l - d_k = 2\,x_l \sin \frac{1}{2}\varphi$, und es wird, analog wie bei der Ableitung von (5),

$$\overline{\sum \cos \frac{2\pi}{\lambda}\,(d_l - d_k)} = \sum_l \overline{\cos\left(\frac{4\pi \sin \frac{1}{2}\varphi}{\lambda}\,x_l\right)}$$

$$= 1 + \int_V dv \cos(s\,x)\,g(r), \tag{11}$$

wo zur Abkürzung $4\pi \sin \frac{1}{2}\varphi/\lambda = s$ gesetzt ist.

Das Integral in (11) konvergiert nicht, wenn man V unendlich werden läßt. Deshalb bedenke man, daß für eine homogene kontinuierliche Verteilung von streuenden Zentren die Streustrahlung durch Interferenz aufgehoben wird. Es ist also erlaubt, eine solche Verteilung der Dichte $-\varrho$ von vornherein zuzufügen. Dadurch wird in (11) die Funk-

[1]) Die Funktion g wurde für die Berechnung der Dichteschwankungen in der kritischen Gegend von L. S. Ornstein und F. Zernike, Proc. Amsterdam **17**, 793, 1914; Phys. ZS. **19**, 134, 1918 und **27**, 761, 1926 eingeführt und dort auch auf die Zerstreuung von optischen Wellen angewandt.

tion g in g_0 übergehen. Integrieren wir dann zuerst bei konstantem r, so wird

$$dv = 2\pi r\, dr\, dx$$

und

$$\int_V dv\, g_0(r)\cos(sx) = \int_0^\infty dr\, 2\pi r\, g_0(r) \int_{-r}^{+r} dx \cos(sx)$$

$$= \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 g_0(r) \frac{\sin(sr)}{sr} = G(s),$$

wobei das letzte Integral zur Abkürzung $G(s)$ genannt ist.

Die weitere Summierung über k gibt nun wieder den Faktor N, und das Endergebnis wird also

$$I(\varphi) = \tfrac{1}{2} NA^2 \left[1 + \int_0^\infty dr \frac{4\pi r\, g_0(r)}{s} \sin(sr)\right] = \tfrac{1}{2} NA^2 [1 + G(s)]. \quad (12)$$

Wir können also sagen: die „Flüssigkeitsintensität" verhält sich zur „Gasintensität" derselben Moleküle wie $[1 + G(s)]$ zu Eins. Für große s (große φ oder kleine λ) wird die Funktion $G(s)$ schnell gegen Null gehen, die Flüssigkeitszerstreuung also in die Gaszerstreuung übergehen. Nach der Einleitung stimmt das mit den Beobachtungen. Für kleine s geht $\sin(sr)/sr$ gegen 1, und $G(s)$ daher gegen das oben mit G bezeichnete Volumenintegral über g_0. Nach Formel (10) bedeutet das: für kleine Beugungswinkel (oder große Wellenlängen) verhält sich die Flüssigkeitsintensität zur Gasintensität wie die Kompressibilitäten dieser zwei Zustände[1]).

Man sieht leicht ein, daß $g_0(r)$ umgekehrt aus dem experimentell bestimmten Verlauf der Intensität berechenbar ist, wenn A^2 als Funktion von φ bekannt ist. Eine Formel dafür gewinnt man wie folgt.

Man setze zur Abkürzung

$$i(s) = \frac{I(\varphi) - \tfrac{1}{2} NA^2}{\tfrac{1}{2} NA^2},$$

wo, wie vorher, $s = 4\pi \sin \tfrac{1}{2}\varphi/\lambda$.

[1]) Bei Zimmertemperatur wird dieses Verhältnis für Äther 0,07, für Quecksilber 0,006.

Dann ist

$$si(s) = 4\pi \int_0^\infty dr\, r\, g_0(r) \sin(sr),$$

also umgekehrt nach dem Fourierschen Integralsatz

$$r\, g_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty ds\, si(s) \sin(rs). \tag{13}$$

Wir haben uns davon überzeugt, daß die vorhandenen Beobachtungen nicht genügend genau sind, um eine graphische Berechnung nach (13) zu erlauben. Man wird wahrscheinlich gegebenenfalls gut tun, die Formel vorher in eine praktisch brauchbarere Gestalt umzuformen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Universiteit.

Anwendung der Theorie der Integralgleichungen auf das Durchschlagsproblem von festen Isolatoren.

Von **A. Kneschke** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926.)

Mit Hilfe einer Integralgleichung wird der Wärmeleitprozeß, der der K. W. Wagnerschen Durchschlagsauffassung zugrunde liegt, dargestellt. Die Durchschlagsfeldstärke ergibt sich als Funktion des kleinsten Eigenwertes des Kernes dieser Gleichung. Die Vorgänge in quasi-homogenen und inhomogenen Materialien werden sowohl unter der Voraussetzung konstanter wie variabler Stirnflächentemperatur untersucht und die Durchschlagspotentiale als Funktion der physikalischen Materialkonstanten dargestellt.

A. Über die Durchschlagstheorien.

1. **Die Theorie von K. W. Wagner.** Die Experimente von K. W. Wagner[1]) und Semenoff, Inge und Walther[2]) legen den Gedanken nahe, den Durchschlag bei festen Isolatoren als reines Wärmeleitungsproblem aufzufassen. Den Grundgedanken dieser Theorie kann man folgendermaßen angeben:

Betrachten wir ein inhomogenes Material, das an verschiedenen Stellen von Kanälen durchzogen ist, die eine größere elektrische Leitfähigkeit besitzen als die umgebenden Schichten (Fig. 1), und liegt an den Stirnflächen S_1, S_2 ein Potential, so fließt ein Isolationsstrom, der an der inhomogenen Stelle einen wesentlich größeren Wert annimmt als in der Umgebung. Die erhöhten elektrischen Verluste in diesen Zonen bewirken ein weiteres Ansteigen der Temperatur. K. W. Wagner gibt deshalb als Durchschlagsbedingung ganz treffend an:

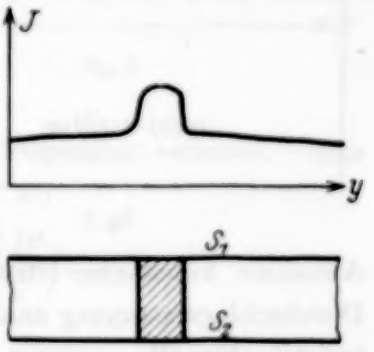


Fig. 1.

Die Bedingung für den elektrischen Durchschlag eines festen Dielektrikums ist das Labilwerden des thermisch-elektrischen Gleichgewichts.

Aus der Tatsache, daß im Gleichgewichtszustand die erzeugte Wärmemenge gleich der durch Leitung nach außen abgegebenen ist, wird

[1]) K. W. Wagner, Berl. Sitzungsber. 1922, S. 438.

[2]) Lydia Inge, N. Semenoff und Alexander Walther, ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925. — Lydia Inge und Alexander Walther, ebenda **34**, 15, 1925.

gefunden, daß die Durchschlagsspannung der Plattendicke proportional, die Durchschlagsstromstärke aber von ihr unabhängig ist, was mit den Wagnerschen Versuchsergebnissen zweifellos übereinstimmt.

Diese „Kanaltheorie" ist von L. Dreyfus[1]) ausführlich dargelegt und auf die verschiedenen Fälle der Praxis angewendet worden.

2. Die rein elektrische Theorie. Man hat früher wesentlich anders geartete Vorgänge für den Durchschlag verantwortlich gemacht. Nach dieser damals herrschenden Auffassung kommt einem jeden Material eine bestimmte elektrische Festigkeit zu, die durch die Größe der elektrischen Feldstärke im Augenblick des Durchschlagens gegeben ist. Man glaubte, durch die Feldlinienkonzentration eine Auflockerung der Molekülbereiche annehmen zu müssen und gelangte so zu einer elektrischen Festigkeitslehre, die heute kaum wohl noch als leistungsfähig betrachtet werden kann.

3. Die Theorie von Rogowski und v. Kármán. Einen weiteren Fortschritt für die systematische Ausgestaltung der Wagnerschen Überlegungen ergeben die Arbeiten von Rogowski und v. Kármán[2]). In diesen wie in den Dreyfusschen Arbeiten wird der erwähnte Wärmeleitprozeß in quasihomogenen Materialien untersucht Der Strom erwärmt das Dielektrikum in allen seinen Teilen. Der Durchschlag erfolgt wieder bei Überschreiten des Temperaturgleichgewichts (Verlustwärme im Innern = Wärmeabgabe nach den Stirnflächen). Man kommt unter der Annahme konstanter Stirnflächentemperatur zu dem Resultat, daß die Durchschlagsspannung unabhängig von der Dicke des Isolators ist (Charakteristik, Fig. 2).

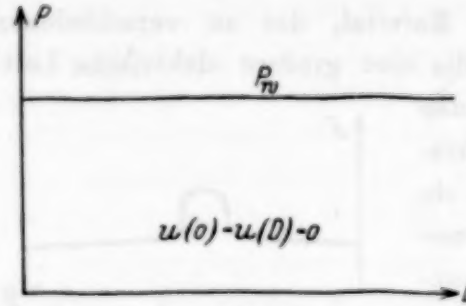


Fig. 2.

Es ist gefunden worden:

$$P_w = 2\sqrt{\frac{2k}{\gamma} R_{\max}}\ ^{3}),$$

[1]) L. Dreyfus, Bull. Schweiz. Elektr. Ver. **15**, 321, 577, 1924.

[2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **13**, 153, 1924. — Th. v. Kármán, ebenda **13**, 174, 1924.

[3]) Der Index *w* soll darauf hinweisen, daß das Durchschlagsproblem als reines Wärmeleitproblem aufgefaßt ist; entsprechend kennzeichnet weiter unten der Index *we* die wärmeelektrische Auffassung.

wobei k die Wärmeleitfähigkeit, γ der Temperaturkoeffizient des Materials, R_{max} der größte Wert des spezifischen Widerstandes im Innern des Isolators ist. Anders liegt die Sache, wenn man die Stirnflächen ihrer natürlichen Kühlung überläßt; dann findet Rogowski für die Durchschlagsspannung:

$$P_w \sim \frac{4}{3}\sqrt{\frac{R_0}{3\gamma}\beta D},$$

wenn β der Wärmeübergangskoeffizient, D die Dicke der Platte ist. Die Durchschlagsspannung steigt also proportional der Wurzel aus D (Charakteristik, Fig. 3).

Jedoch ist schon in diesen Arbeiten die Notwendigkeit einer Verknüpfung der Wagnerschen Theorie mit der älteren Feldstärketheorie erkannt und der Ausdruck „wärmeelektrischer Durchschlag" geprägt worden. Die Erfahrungen, die man bei Versuchen mit Stoßspannungen macht, fordern geradezu, die Feldstärkebetrachtungen nicht fallen zu lassen, da diese gerade dann, wenn man es mit Wechselspannungen und dünnen Platten zu tun hat, zum Ziele führen. Die Verlustfunktion nach Pooles Versuchen[1]) lautet:

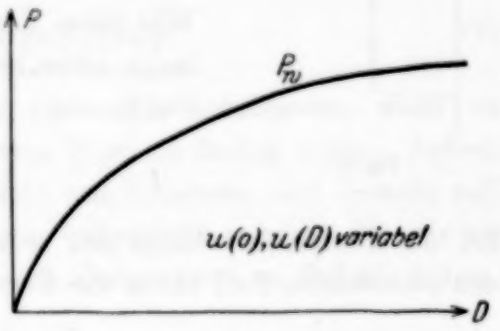


Fig. 3.

$$R = R_0 e^{-\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_0}} e^{-\gamma u},$$

wobei $\mathfrak{E}_0$ die Durchbruchsfeldstärke und u die Temperatur bedeutet. Man hat für dünne Platten gefunden (Rogowski, l. c.):

$$P_{we} = \mathfrak{E}_0 D\left(1 - \frac{2}{3}\cdot\frac{\mathfrak{E}_0^2 D^2}{P_w^2}\right),$$

ferner für dicke Isolatoren:

$$P_{we} = P_w\left(1 - \frac{P_w}{\mathfrak{E}_0 D}\cdot\frac{\pi}{12}\sqrt[3]{\frac{\beta D}{\pi k}}\right).$$

B. Formulierung des Problems.

In der vorliegenden Arbeit behandle ich Wärmeleitprozesse, auf welche das Durchschlagsphänomen zurückgeführt wird. Die mathematische Formulierung dieses Stabilitätsproblems soll mit Hilfe einer linearen inhomogenen Integralgleichung geschehen, und unter Ver-

[1]) H. H. Poole, Phil. Mag. **42**, 488, 1921.

wendung gewisser Sätze aus der Fredholm-Hilbertschen Theorie soll gezeigt werden, daß die Durchschlagsfeldstärke zur Hauptsache durch den kleinsten Eigenwert dieser Integralgleichung gegeben ist.

1. Aufstellung der Integralgleichung und ihre Lösung. Gegeben sei eine isolierende quasi-homogene Platte von der Dicke l (Fig. 4). Längs der x-Achse sei eine stationäre Wärmebewegung vorhanden, die durch eine Wärmequelle von der Ergiebigkeit [1]) 1 an der Stelle ξ_ν aufrechterhalten wird. Die Bewegung möge so erfolgen, daß den Oberflächen des Isolators, d. h. den Stellen 0 und l dauernd die Temperatur von 0° aufgezwungen wird. Dann aber wird es möglich sein, eine Funktion $H(x, \xi_\nu)$ so anzugeben, daß sie den Wärmestrom in x, erzeugt von der Ergiebigkeit in ξ_ν, darstellt. Wie diese Funktion genauer beschaffen ist, soll anfangs nicht interessieren. Sofort feststellbar ist die Bedingung:

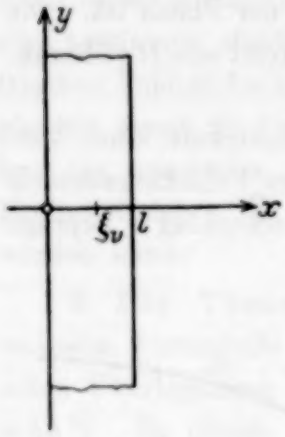


Fig. 4.

$$H(x, \xi_\nu)\Big|_{x=\xi_\nu+0}^{x=\xi_\nu-0} = 1.$$

Sei die Temperatur längs der x-Achse mit $u(x)$ bezeichnet, so gilt für den stationären Fall für u die Sturm-Liouvillesche Gleichung

$$k\frac{d^2u}{dx^2} - b^2u = 0, \tag{1}$$

wobei k die Wärmeleitfähigkeit und b^2 das seitliche Strahlungsvermögen ist.

Als Randbedingungen setzen wir fest:

$$u|^0 = u|^l = 0. \tag{2}$$

Ferner wird für unseren eindimensionalen Fall der absolute Betrag des Wärmestroms Q in x:

$$q = -k\frac{du}{dx}. \tag{3}$$

Sind etwa Wärmequellen von der Ergiebigkeit $E(x)$ im Grundgebiet vorhanden, so wäre die Divergenz vorhanden:

$$\operatorname{div} \mathfrak{Q} = -k \operatorname{div} \operatorname{grad} u = \overline{E}(x). \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. A. Kneser, Die Integralgleichungen, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1922, S. 2.

Ist die Wärmequellung an der Stelle ξ_ν nicht 1, sondern $\bar{E}(\xi_\nu)$, so wird der Wärmestrom in x, der durch diese Quelle erzeugt wird, die Gestalt annehmen:

$$q^{(\xi_\nu)}(x) = H(x, \xi_\nu)\,\bar{E}(\xi_\nu), \tag{5}$$

wobei der Index bei q andeuten soll, daß bei dieser Betrachtung nur die Quelle in ξ_ν berücksichtigt ist. Besteht die Quellenverteilung längs des Grundgebietes in Einzelquellen von den Ergiebigkeiten $\bar{E}(\xi_1)$, $\bar{E}(\xi_2)$, ... $\bar{E}(\xi_n)$ an den Stellen ξ_1, ξ_2, ... ξ_n, so ergibt sich nach dem Superpositionsprinzip:

$$\sum_{\nu=1}^{n} q^{(\xi_\nu)}(x) = \sum_{\nu=1}^{n} H(x, \xi_\nu)\,\bar{E}(\xi_\nu). \tag{6}$$

Sei nun eine stetige Quellenverteilung $\bar{E}(\xi)$ gegeben, so wird der Ausdruck (6), nachdem wir von $\bar{E}(\xi)$ einen mit zunehmendem n gegen Null gehenden Faktor abgetrennt haben, beim Grenzübergang zu einer Integralgleichung der Gestalt:

$$q(x) = \int_0^l H(x, \xi)\,E(\xi)\,d\xi. \tag{7}$$

Wir hätten (7) als Integralgleichung erster Art aufzufassen, wenn zu gegebenem $q(x)$ die Ergiebigkeitsfunktion $E(x)$ zu finden wäre. Jedoch ist physikalisch diese Fragestellung nicht von Interesse, und deshalb soll eine für unser Problem passendere Form aufgestellt werden, die wir erhalten, wenn wir beide Seiten von (7) nach x integrieren, so daß wir haben:

$$\int_0^l E(\xi) \int H(x, \xi)\,dx\,d\xi = -k\,u(x).$$

Oder wenn man setzt:

$$\int H(x, \xi)\,dx = -k\,G(x, \xi),$$

$$u(x) = \int_0^l G(x, \xi)\,E(\xi)\,d\xi. \tag{8}$$

Die physikalische Bedeutung von $G(x, \xi)$ ist offensichtlich; sie stellt die Temperatur dar, die durch die Quelle in ξ bei x erzeugt wird. Diese Funktion wird fernerhin als Greensche Funktion unseres Problems auftreten.

Wir können ohne weiteres — von unseren physikalischen Voraussetzungen ausgehend — die Darstellungsmöglichkeit der Temperaturfunktion $u(x)$ in der Form (8) auch rein mathematisch herleiten, wenn wir von vornherein die Einflußfunktion $G(x, \xi)$ des Differentialausdrucks

$$L\{G\} = k\,G'' - b^2\,G$$

folgendermaßen definieren:

1. G als Funktion von x genügt innerhalb des Grundgebietes $0 \leqq x, \xi \leqq l$ der homogenen Differentialgleichung $L\{G\} = 0$ (außer an der Stelle $x = \xi$).

2. Die charakteristische Singularität von G sei:

$$G' \Big|_{x=\xi+0}^{x=\xi-0} = \frac{1}{k}.$$

3. Ferner soll $G(x, \xi)$ für festgehaltenes ξ stetig in bezug auf x sein und für jeden Wert des Parameters ξ die Randbedingungen $G|^0 = G|^l = 0$ erfüllen.

Nun gilt aber folgender Satz:

Ist $E(x)$ eine im Grundgebiet stetige oder stückweise stetige Funktion von x, so erfüllt die durch die Einflußfunktion G mit der Quellendichte $E(x)$ quellenmäßig dargestellte Funktion

$$u(x) = \int_0^l G(x, \xi)\, E(\xi)\, d\xi$$

die inhomogene Differentialgleichung

$$L\{u\} = -E(x)$$

einschließlich der vorgegebenen Randbedingungen. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sei die Funktion E in der Gestalt gegeben:

$$E = \lambda\,(p + u(x)), \tag{9}$$

wobei p von x unabhängig sein kann und λ ein Parameter ist. Dann aber geht die Differentialgleichung über in:

$$L\{u\} + \lambda u = -\lambda p. \tag{10}$$

Nach dem oben angegebenen Satz aber erhalten wir sofort die zu (10) äquivalente Gleichung:

$$u(x) - \lambda \int_0^l G(x, \xi)\, u(\xi)\, d\xi = X(x; \lambda), \tag{11}$$

wobei

$$X(x; \lambda) = \lambda p \int_0^l G(x, \xi)\, d\xi$$

eine stetige Funktion von x ist. Die Auflösung von (10) kommt also auf eine Lösung der inhomogenen Integralgleichung zweiter Art (11) hinaus. Wir erkennen aus (11), daß die Temperaturfunktion $u(x)$ sich zusammensetzt aus einem Teil

$$X(x; \lambda) = \lambda p \int_0^l G(x, \xi)\, d\xi,$$

der nur mit λ variiert, sonst aber einen bestimmten von der Größe der Ergiebigkeiten unabhängigen Wert hat, und einem zweiten, der außer

von dem Parameter noch von der Temperatur $u(x)$ abhängt. Für die Anwendung der Fredholm-Hilbertschen Theorie ist dies die geeignetste Form. Wir können also feststellen, daß (11) für alle Werte von λ endliche Lösungen $u(x)$ hat, wenn man die Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots$, für welche die homogene Gleichung

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int_0^l G(x, \xi)\, \varphi_n(\xi)\, d\xi$$

gilt, ausschaltet. Nähert sich aber λ einem der Eigenwerte von $G(x, \xi)$, vielleicht dem kleinsten λ_1, so wird $u(x)$ unendlich; d. h. der Isolator ist thermisch zerstört. λ_1 gibt also den Übergang von der Stabilität zur Labilität eines Wärmeleitprozesses an. Nur dann sind stabile Wärmebewegungen vorhanden, wenn $\lambda < \lambda_1$. Die Lösung von (11) wird angegeben durch die zu ihr reziproke Integralgleichung:

$$u(x) = X(x; \lambda) + \lambda \int_0^l \mathfrak{G}(x, \xi)\, X(\xi; \lambda)\, d\xi, \tag{12}$$

wobei

$$\mathfrak{G}(x, \xi; \lambda) = G(x, \xi) + \lambda\, G^{(2)}(x, \xi) + \lambda^2\, G^{(3)}(x, \xi) + \cdots \tag{13}$$

die Resolvente und

$$G^{(\nu)}(x, \xi) = \int_0^l \cdots \int_0^l G(x, \xi_1)\, G(\xi_1, \xi_2) \ldots G(\xi_{\nu-1}, \xi)\, d\xi_{\nu-1} \cdots d\xi_1 \tag{14}$$

der ν^{te} iterierte Kern von G ist. Wir wissen, daß die Neumannsche Reihe absolut und gleichmäßig konvergiert in dem Konvergenzbereich $\lambda < \lambda_1$ und daß die Konvergenz sofort hinfällig wird, wenn $\lambda > \lambda_1$.

2. Über die Einflußfunktion. Um die Realität der Eigenwerte zu beweisen, ist es notwendig, die Kernsymmetrie festzustellen. Aus den Bedingungen für $G(x, \xi)$ folgt für verschiedene Stellen ξ_1 und ξ_2

$$k\, G''(x, \xi_1) - b^2\, G(x, \xi_1) = 0,$$
$$k\, G''(x, \xi_2) - b^2\, G(x, \xi_2) = 0.$$

Multipliziert man die erste dieser Gleichungen mit $G(x, \xi_2)$, die zweite mit $G(x, \xi_1)$, so folgt nach Subtraktion beider:

$$M = G''(x, \xi_1)\, G(x, \xi_2) - G''(x, \xi_2)\, G(x, \xi_1) = 0;$$

demnach nach Integration zwischen den Grenzen 0 und l

$$\int_0^l M\, dx = F\Big|_0^l + F\Big|_{\xi_1 + 0}^{\xi_1 - 0} + F\Big|_{\xi_2 + 0}^{\xi_2 - 0} = 0,$$

wenn

$$F = G'(x, \xi_1)\, G(x, \xi_2) - G(x, \xi_1)\, G'(x, \xi_2)$$

ist.

Daraus folgt aber die Symmetrie $G(\xi_1, \xi_2) = G(\xi_2, \xi_1)$, woraus sich ergibt, daß alle Eigenwerte reell sind. Im Falle seitlicher Wärmeabgabe liegt der Einflußfunktion folgende Differentialgleichung zugrunde:

$$f\frac{d^2u}{dx^2} - s^2 u = 0; \quad f = qk, \qquad s^2 = \sigma g, \tag{15}$$

wobei q den Querschnitt, σ den Umfang des inhomogenen Kanales, ferner g den Wärmeübergangskoeffizient des Materials bedeutet. Dann aber ist die Greensche Funktion, wie leicht zu verifizieren ist:

$$\left.\begin{aligned} G(x,\xi) &= \frac{\mathfrak{Sin}\frac{s}{\sqrt{f}}(l-\xi)\,\mathfrak{Sin}\frac{s}{\sqrt{f}}x}{s\sqrt{f}\,\mathfrak{Sin}\frac{s}{\sqrt{f}}l}, \quad (x \leqq \xi), \\ G(x,\xi) &= \frac{\mathfrak{Sin}\frac{s}{\sqrt{f}}(l-x)\,\mathfrak{Sin}\frac{s}{\sqrt{f}}\xi}{s\sqrt{f}\,\mathfrak{Sin}\frac{s}{\sqrt{f}}l}, \quad (x \geqq \xi). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Eigenfunktionen genügen der Differentialgleichung:

$$L\{\varphi\} + \lambda\varphi = f\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \lambda\varphi - s^2\varphi = 0, \tag{17}$$

außerdem den Randbedingungen $\varphi|^0 = \varphi|^l = 0$. Man findet für diese und ihre Eigenwerte

$$\left.\begin{aligned} \varphi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x, \\ \lambda_n &= \frac{n^2\pi^2 kq}{l^2} + \sigma g. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Daraus aber folgt für G:

$$G(x,\xi) = 2l\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin\frac{n\pi}{l}x\sin\frac{n\pi}{l}\xi}{n^2\pi^2 kq + \sigma g l^2}. \tag{19}$$

Wird von einer seitlichen Wärmeabgabe abgesehen, so errechnet man für die entsprechenden Größen:

$$\left.\begin{aligned} G(x,\xi) &= \frac{x(l-\xi)}{kl}, \quad (x \leqq \xi), \\ G(x,\xi) &= \frac{\xi(l-x)}{kl}, \quad (x \geqq \xi). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

$$L\{\varphi\} + \lambda\varphi = k\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \lambda\varphi = 0, \tag{21}$$

außerdem:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l}, \\ \lambda_n &= \frac{n^2 \pi^2 k}{l^2}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

$$G(x, \xi) = \frac{2l}{\pi^2 k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{n\pi}{l} x \sin \frac{n\pi}{l} \xi}{n^2}. \tag{23}$$

C. Anwendung der Theorie auf das Durchschlagsproblem.

1. Die Verlustfunktion $R = R_0 e^{-\gamma u}$. Wenn wir im folgenden diese allgemeine Theorie auf das von Wagner angegebene Durchschlagsphänomen anwenden wollen, so ist es notwendig, die Ergiebigkeitsfunktion $E(x)$ zu diskutieren. Wir können ohne weiteres annehmen, daß E die pro Zeiteinheit und Volumeinheit im Isolationsmaterial entwickelte Wärme sein muß; diese aber wird durch das Differentialgesetz ausgedrückt:

$$E = \frac{\mathfrak{E}^2}{R}, \tag{24}$$

wobei R der spezifische Widerstand des Materials und $|\mathfrak{E}| = -\frac{dP}{dx}$ ist. Wird der Leiter von der Länge l, in welchem sich ein gleichförmiges, längs des Leiters gerichtetes elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ hergestellt hat, als homogen angenommen, so entsteht also die Potentialdifferenz $P = -El$. Für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ist kein auf theoretischem Wege hergeleitetes leistungsfähiges Gesetz bekannt, so daß ich mich des Erfahrungsausdruckes bedienen will: $R = R_0 e^{-\gamma u}$. (R_0 spezifischer Widerstand bei 0^0 C.)

Wegen des empirischen Charakters dieser Funktion bin ich jedoch an die Beibehaltung ihrer Form nicht gebunden, vielmehr wird es günstiger sein, diesem Approximationsgesetz ein anderes zur Seite zu stellen, das mit größter Genauigkeit den experimentell gefundenen Daten nahekommt. Ich will ansetzen:

$$R = R_0 (1 + \alpha \gamma u)^{-1}, \tag{25}$$

wobei α als Approximationsfaktor eingeführt sei. Für die Ergiebigkeit aber erhält man dann:

$$E = \lambda (p + u(x)) = \frac{\mathfrak{E}^2}{R_0} (1 + \alpha \gamma u). \tag{26}$$

Es wird also in den obigen allgemeinen Ausdrücken:

$$p = \frac{1}{\alpha\gamma}, \quad \lambda = \frac{\mathfrak{E}^2 \alpha\gamma}{R_0}. \tag{27}$$

Jetzt ist alles bereit, die Durchschlagsbedingungen numerisch anzugeben. Die überstrichenen Größen sollen Durchschlagswerte darstellen; der Index w deutet auf einen rein wärmetheoretisch aufgefaßten Durchschlagsprozeß hin, der Index s soll auf das Vorhandensein seitlicher Wärmeabgabe hinweisen. Aus (27) unter Berücksichtigung von (18) folgt:

$$\overline{\mathfrak{E}}_w^s = -\sqrt{\frac{R_0(\pi^2 k q + \sigma g l^2)}{\alpha\gamma l^2}}, \tag{28a}$$

daraus

$$\overline{P}_w^s = \sqrt{\frac{R_0(\pi^2 k q + \sigma g l^2)}{\alpha\gamma}}. \tag{28b}$$

Für den Fall $g = 0$ findet man durch Spezialisierung von (28a, b) oder durch Berücksichtigung von (22):

$$\overline{\mathfrak{E}}_w = -\sqrt{\frac{\pi^2 k R_0}{\alpha\gamma l^2}}. \tag{29a}$$

Daraus

$$\overline{P}_w = \sqrt{\frac{\pi^2 k R_0}{\alpha\gamma}}. \tag{29b}$$

Dieses letzte Ergebnis kann wohl am wenigsten Anspruch darauf haben, den wirklichen Verhältnissen angepaßt zu sein; denn eine Unabhängigkeit des Durchschlagpotentials von der Plattendicke hat man — wenn man nicht nur große Isolatordicken in Betracht zieht — noch niemals beobachtet. Es ist dies leicht zu erklären, denn die Voraussetzungen (Homogenität des Materials) dieser Gleichung sind sicherlich nur kurze Zeit erfüllt. Fließt ein gewisser Isolationsstrom kontinuierlich durch den gesamten Isolator, so wird bei weiterer Potentialsteigerung der Strom einzelne durch größere Leitfähigkeit ausgezeichnete Strombahnen bevorzugen, um dann einen Wärmeleitprozeß hervorzurufen, wie er der Gleichung (28a) zugrunde liegt. Je kleiner die seitliche Wärmeabgabe, desto weniger steil werden die Charakteristiken verlaufen. Bei den Experimenten von Semenoff usw. (l. c.) wurde das gesamte Dielektrikum auf hohe konstante Temperatur gebracht und bei verschiedenen Temperaturen T_1, T_2, T_3 usw. das Durchschlagspotential in Abhängigkeit von der Dicke untersucht. Da die Wärmeabgabe nach den Seiten in diesem Falle geringer, ferner R_0 kleiner wird, so ist Fig. 5 gerechtfertigt. Man erkennt, daß mit zunehmender Temperatur T der Anstieg der Kurven

geringer wird, weil σg abnimmt, was mit den Versuchen von Walther und Inge (l. c.) übereinstimmt.

Wir hatten bisher angenommen, daß die Stirnfläche des Isolators durch Kühlung auf 0^0 gehalten wird. Von dieser Annahme wollen wir die folgenden Rechnungen befreien, indem wir die Stirnflächentemperatur als variabel betrachten. Ist b der Wärmeübergangskoeffizient nach dem Außenraum, dessen Temperatur nach wie vor 0^0 zeigt, so muß sich die Seitentemperatur um so mehr erhöhen, je größer die Ergiebigkeit wird. Das heißt, es gilt:

$$b\,u_0 = \frac{\mathfrak{E}^2}{2\,R'} \qquad (30)$$

(R' zugehöriger spezifischer Widerstand) für

$$R' = \frac{R_0}{1 + \alpha\,\gamma\,u}. \qquad (31)$$

Daraus folgt:

$$R' = R_0 - \frac{\alpha\,\gamma}{2\,b}\,\mathfrak{E}^2. \qquad (32)$$

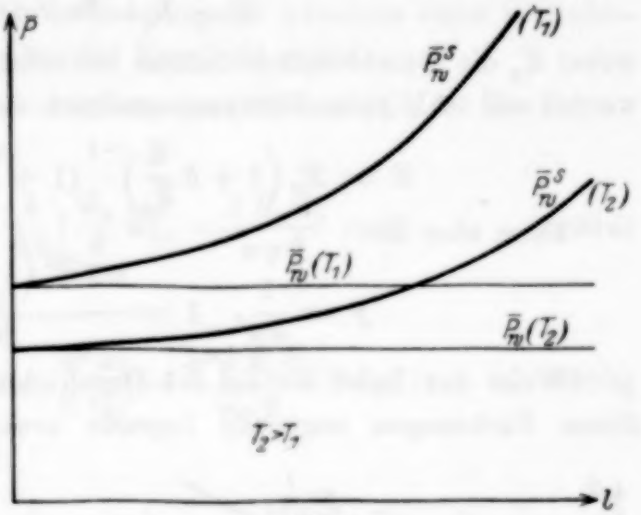


Fig. 5.

Der Widerstand R_0 in den Gleichungen (28) ist auf die Temperatur 0^0 (Stirnflächentemperatur) bezogen. Verändert sich diese, so geht R_0 über in R'; woraus aber folgt, wenn man (32) in (28 a) einsetzt:

$$\bar{\mathfrak{E}}_w^s = -\sqrt{\frac{2\,b\,R_0\,(\pi^2\,k\,q + \sigma\,g\,l^2)}{\alpha\,\gamma\,(2\,b\,l^2 + \pi^2\,k\,q + \sigma\,g\,l^2)}}, \qquad (33\,a)$$

daraus:

$$\bar{P}_w^s = \sqrt{\frac{2\,b\,R_0\,(\pi^2\,k\,q\,l^2 + \sigma\,g\,l^4)}{\alpha\,\gamma\,\pi^2\,k\,q + \alpha\,\gamma\,(2\,b + \sigma\,g)\,l^2}}. \qquad (33\,b)$$

Setzt man b gleich ∞, also $u\,(0) = u\,(l) = 0$, so geht (33 b) in (28 b) über. Wenn man analoge Rechnungen auf (29 a) anwendet, so findet man

$$\bar{\mathfrak{E}}_w = -\sqrt{\frac{2\,\pi^2\,b\,k\,R_0}{\alpha\,\gamma\,(2\,b\,l^2 + \pi^2\,k)}}, \qquad (34\,a)$$

$$\bar{P}_w = l\sqrt{\frac{2\,\pi^2\,b\,k\,R_0}{\alpha\,\gamma\,(2\,b\,l^2 + \pi^2\,k)}}, \qquad (34\,b)$$

was man auch hätte durch die Spezialisierung $g = 0$ aus (33 b) finden können. Fig. 6 und 7 stellen den Verlauf der entsprechenden Charakte-

ristiken dar. Auch hier ist wieder der Verlauf bei verschiedenen Temperaturen T_1, T_2 gezeichnet, was sofort an die von Semenoff gefundenen Kurven erinnert.

2. Die Verlustfunktion $R = R_0 e^{-\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_0}} e^{-\gamma u}$.

Es war schon darauf hingewiesen worden, daß bei Stoßspannungen die behandelte Verlustfunktion ersetzt werden muß durch

$$R = R_0 e^{-\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_0}} e^{-\gamma u}, \tag{35}$$

wobei $\mathfrak{E}_0$ die Durchbruchsfeldstärke bedeutet, die als konstant betrachtet werden soll. Als guten Näherungsausdruck von (35) wollen wir einführen:

$$R = R_0 \left(1 + \delta \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_0}\right)^{-1} (1 + \alpha\gamma u)^{-1}\ ^{1}). \tag{36}$$

Dann aber ist:

$$p = \frac{1}{\alpha\gamma}, \quad \lambda = \frac{\alpha\gamma\mathfrak{E}^2\left(1 + \delta \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_0}\right)}{R_0}. \tag{37}$$

Weist der Index we bei den Durchschlagsgrößen $\overline{\mathfrak{E}}$ und $\overline{P}$ auf die diesen Rechnungen zugrunde liegende erweiterte Verlustfunktion (36)

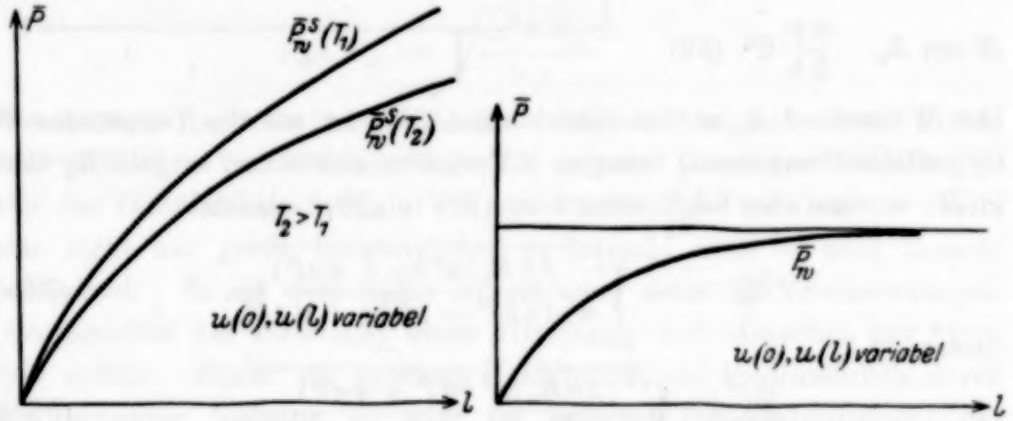


Fig. 6. Fig. 7.

hin, so ergibt sich durch den obigen analoge Rechnungen (konstante Stirnflächentemperatur vorausgesetzt):

$$\overline{\mathfrak{E}}^3_{we} + \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta}\overline{\mathfrak{E}}^2_{we} - \frac{\lambda_1 R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha\gamma\delta} = 0, \tag{38 a}$$

demnach, wenn $\lambda_1 = \frac{\pi^2 k}{l^2}$:

$$\overline{P}^3_{we} + \overline{P}^2_{we}\frac{\mathfrak{E}_0 l}{\gamma} - \frac{\pi^2 k R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha\gamma\delta} l = 0. \tag{38 b}$$

[1]) δ Approximationsfaktor.

Durch Auflösung nach l aber folgt:

$$l = \frac{\bar{P}_{we}^3 \delta}{\mathfrak{E}_0 (\bar{P}_w^2 - \bar{P}_{we}^2)} \tag{39}$$

Diese Charakteristik geht — wie Fig. 8 zeigt — vom Ursprung aus, um sich für zunehmende l asymptotisch der $\bar{P}_w$-Kurve zu nähern. Für geringe Isolatordicken ist der Verlauf ungefähr geradlinig.

Es fragt sich nun, welche Veränderung die Annahme einer veränderlichen Stirnflächentemperatur für die Kennlinie ergibt.

Man findet unter Berücksichtigung von (32) und (37) für die Durchbruchsfeldstärke die Relation:

$$\bar{\mathfrak{E}}_{we}^2 + \left(1 + \frac{\lambda}{2b}\right) \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta} \bar{\mathfrak{E}}_{we}^2 - \frac{\lambda R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} = 0 \tag{40 a}$$

und daraus für das Potential

$$\bar{P}_{we}^3 + \bar{P}_{we}^2 \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta} \left(l + \frac{\pi^2 k}{2bl}\right) - \frac{\pi^2 k R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} l^2 = 0 \tag{40 b}$$

oder durch Auflösung nach l:

$$l = \frac{\bar{P}_{we}^3 \delta}{2\mathfrak{E}_0 (\bar{P}_w^2 - \bar{P}_{we}^2)} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2\pi^2 k \mathfrak{E}_0^2}{b\delta^2} \cdot \frac{\bar{P}_w^2 - \bar{P}_{we}^2}{\bar{P}_{we}^4}}\right]. \tag{41}$$

Der Faktor vor dem Klammerausdruck aber ergibt nach (39) die Plattendicke für Temperaturkonstanz; sie möge mit l_{u_0} bezeichnet werden. Dann aber geht (41), wenn man den Klammerwert, der sicher größer als 2 ist, mit A bezeichnet, über in:

$$l = l_{u_0} \cdot \frac{A}{2} \cdot \tag{42}$$

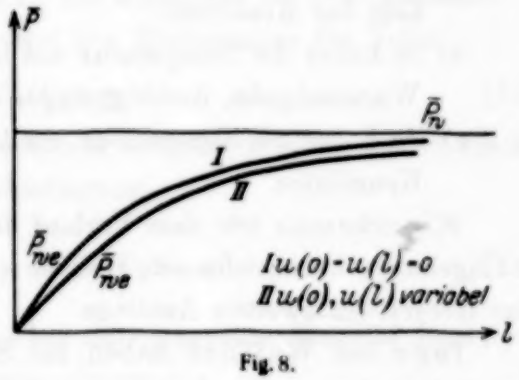


Fig. 8.

Daraus aber läßt sich schließen, daß die wärmeelektrische Kennlinie für variable Stirnflächentemperatur unterhalb der für Temperaturkonstanz liegt (Fig. 8). Setzen wir $b = \infty$, so resultieren die Ausdrücke (38 a, b, 39), da das Unendlichwerden des Wärmeübergangskoeffizienten gleichbedeutend mit der Randbedingung $u(0) = u(l) = 0$ ist.

Wir wollen noch die wärmeelektrische Auffassung im Falle seitlicher Wärmeabgabe erörtern.

Ist jetzt also $\lambda_1 = \frac{\pi^2 k q}{l^2} + \sigma g$, so wird die Gleichung:

$$\overline{\mathfrak{E}}^3_{we} + \overline{\mathfrak{E}}^2_{we} \cdot \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta} - \frac{\lambda_1 R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} = 0 \qquad (43\,a)$$

zu:

$$\overline{P}^3_{we} + \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta} \overline{P}^2_{we} l - \frac{\pi^2 k q R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} l - \frac{\sigma g R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} l^3 = 0. \qquad (43\,b)$$

Die Lösung dieser in $\overline{P}$ und l kubischen Gleichung ist aus Fig. 9 ersichtlich; die Kennlinie geht vom Ursprung aus, nähert sich der $\overline{P}_w$-Kurve immer mehr und mehr, um bei unendlichem l den Wert $\overline{P}_{w,\, l=\infty}$ zu erreichen.

Für variable Stirnflächentemperatur bestimmt man aus der Gleichung

$$\overline{\mathfrak{E}}^3_{we} + \left(1 + \frac{\lambda_1}{2b}\right) \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta} \overline{\mathfrak{E}}^2_{we} - \frac{\lambda_1 R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} = 0 \qquad (44\,a)$$

die kubische Relation, der das Durchschlagspotential genügen muß:

$$\overline{P}^3_{we} + \overline{P}^2_{we} \frac{\mathfrak{E}_0}{\delta} \cdot \frac{2bl^2 + \pi^2 k q + \sigma g l^2}{2bl} - \frac{\pi^2 k q + \sigma g l^2}{2b} \cdot \frac{R_0 \mathfrak{E}_0}{\alpha \gamma \delta} l = 0. \qquad (44\,b)$$

Auch die Lösung dieser Gleichung ergibt eine Kennlinie, die unterhalb der bei konstanter Stirnflächentemperatur bestimmten verläuft (in Fig. 9 $\overline{P}^s_{we}$).

In Fig. 5 sind die Kennlinien bei verschiedenen seitlichen Wärmeabgaben gezeichnet; wir sehen daraus:

a) Je geringer die seitliche Wärmeabgabe, um so kleiner die Steilheit der Kennlinie.

b) Je höher die Temperatur des Isolators, desto kleiner die seitliche Wärmeabgabe, desto geringer der Anstieg.

c) Je höher die Temperatur des Isolators, desto niedriger liegen die Kennlinien.

Wir erkennen aus dem Verlauf der Charakteristik zwei jede Durchschlagskurve kennzeichnende Gebiete: das Gebiet des ersten Anstiegs und das Gebiet des zweiten Anstiegs.

Inge und Walther haben für Steinsalz dem Intervall 0 — 5 mm das Gebiet des ersten, dem Intervall 5 — 12 mm das Gebiet des zweiten Anstiegs zugeteilt. Die Kennlinien ihrer Experimente legen für Dicken über 12 mm die Annahme einer Zone nahe, deren Durchschlagspotentiale von der Plattendicke unabhängig sind. Bis jetzt hat man noch keine Richtlinien dafür, welche physikalischen Vorgänge für diese dritte Zone verantwortlich zu machen sind.

3. Die Verlustfunktion für Wechselstrom. Während bei Gleichstrom allein der Leitungsstrom zur Erzeugung der Jouleschen Wärme im Isolator beiträgt, ist im Falle eines Wechselpotentials der Ladestrom zu berücksichtigen, der nur dann als reiner Blindstrom aufzufassen ist, wenn ein ideales Dielektrikum den Untersuchungen zugrunde läge. Im allgemeinen wird dieser Ladestrom aber eine Wirkkomponente besitzen, die neben dem Leitungsstrom als wärmeerzeugend zu betrachten ist. Durch die dielektrische Nachwirkung wird in den festen Isolatoren ein Nacheilen der Ladung gegenüber der Spannung verursacht. Sei diese Phasenverschiebung gleich ψ, die Kreisfrequenz w, die Kapazität C und P die Spannung, so ist die Wirkkomponente des Ladestromes:

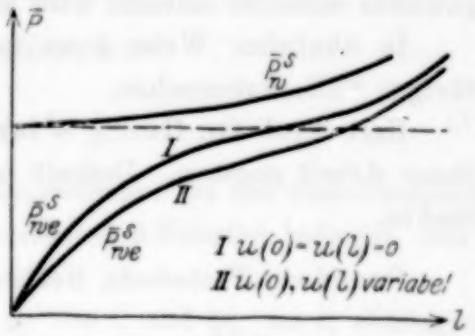


Fig. 9.

$$dP = w C P \sin \psi, \qquad (45)$$

wobei man $d = w C \sin \psi$ die dielektrische Ableitung nennt. Da in unserem Falle Leitungswiderstand R und dielektrischer Nachwirkungswiderstand $1/d$ parallel liegen, so ist der gesamte für die Erzeugung von Joulescher Wärme maßgebende Wirkwiderstand

$$\frac{P}{J} = \frac{R}{1 + d R}. \qquad (46)$$

Die Größen R und d sind temperaturabhängig; letztere, weil C gegeben ist durch $C = C_0 e^{\mu u}$, wobei C_0 die Kapazität bei 0° C bedeutet.

Als erste Annäherung wollen wir den Rechnungen die Form

$$C = C_0 (1 + \mu u) \qquad (47)$$

zugrunde legen. Dann findet man durch dieselben elementaren Rechnungen wie oben die Durchschlagsbedingung:

$$\lambda_1 = \frac{\bar{\mathfrak{E}}^2}{R_0} (\alpha \gamma + \mu w C_0 \sin \psi), \qquad (47\,a)$$

Für das Durchschlagspotential bei unhomogenem Material folgt:

$$\bar{P}^s_w = \sqrt{\frac{\pi^2 k q R_0 + \sigma g l^2 R_0}{\alpha \gamma + \mu w C_0 \sin \psi}}. \qquad (48)$$

desgleichen für homogenes Material:

$$\bar{P}_w = \sqrt{\frac{\pi^2 k R_0}{\alpha \gamma + \mu w C_0 \sin \psi}}. \qquad (49)$$

Aus beiden Ausdrücken erkennen wir die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Wechselstromfrequenz.

Die Ergebnisse der Experimente Wagners und die Theorie stehen im Einklang; beide fordern eine Abnahme des Durchschlagspotentials mit steigender Frequenz, was ja auch leicht einzusehen ist, wenn man bedenkt, daß bei Wechselstrom die Wärmeerzeugung durch zwei Faktoren, durch den Leitungsstrom und durch die Wirkkomponente des Ladestroms, herbeigeführt wird, so daß die Labilität des thermischelektrischen Gleichgewichts schneller erreicht wird als bei Gleichstrom.

In ähnlicher Weise kann man die Frequenzabhängigkeit für die übrigen Fälle untersuchen.

Herr Prof. Dr. Georg Wiarda in Dresden hat die Anregung zu dieser Arbeit gegeben. Deshalb möchte ich ihm an dieser Stelle bestens danken.

Dresden, Technische Hochschule, im Dezember 1926.

Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes.

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 11. Dezember 1926.)

Die Wärmeenergie ist nach heutigen Vorstellungen mit der Materie verbunden. Auf Grund des reziproken Theorems verliert auch die Materie in bezug auf die Wärme ihre Selbständigkeit.

Im Jahre 1824 hat S. Carnot gezeigt, daß

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) \tag{1}$$

ist, wobei Q der thermodynamische Wärmeaufwand bei den isothermischen Prozessen zwischen zwei willkürlich gewählten Adiabaten bedeutet, und t die Temperatur z. B. in Celsiusgraden ist.

In der Gleichung (1) kann nicht Q_1 von t_2 und Q_2 von t_1 abhängen, somit ist

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\psi(t_2)}{\psi(t_1)}. \tag{2}$$

Im allgemeinen ist, der thermodynamische Wärmeaufwand Q_T eine Funktion weder von der Temperatur t noch vom Volumen v, d. h.:

$$Q_T = F(t, v). \tag{3}$$

Aus (2) und (3) folgt, daß die Funktion F die Form haben muß:

$$F(t, v) = ST, \tag{4}$$

wobei $T = \psi(t)$ ist.

Die neue Funktion

$$S = \eta(t, v), \tag{5}$$

die auf jeder Adiabate sich in eine Konstante verwandelt, hat R. Clausius die „Entropie“ genannt.

Aus (2) kann man schließen, daß, wenn nur $T = 0$ ist, auch

$$Q_T = 0 \tag{6}$$

sein muß.

Dies bedeutet, daß bei der Temperatur t, bei welcher die Funktion $\psi(t)$ gleich Null ist, der Körper keine Wärmemenge isothermisch abgeben oder aufnehmen kann, d. h.:

$$Q_T^{(-)} = 0 \quad \text{und} \quad Q_T^{(+)} = 0\ ^{1}).$$

Dieser Zustand ist als ein absoluter Nullpunkt bezeichnet.

---

[1]) Siehe Phys. ZS. **26**, 622. 1925.

Andererseits muß auf Grund des ersten Hauptsatzes der thermodynamische Wärmeaufwand Q_T sich bei isothermischen Prozessen, die sich in wirklichen oder idealen Körpern abspielen können (z. B. Verdampfung, Dissoziation usw.), notwendig in innere potentielle Energie und in äußere Arbeit verwandeln, d. h.:

$$Q_T = (U_2 - U_1)_T + A\,(W_{1-2})_T.$$

Dementsprechend haben wir beim absoluten Nullpunkt

$$(U_2 - U_1)_T + A\,(W_{1-2})_T = 0.$$

Daraus folgt, daß die Änderungen der inneren potentiellen Energie $(U_2 - U)_T$, ja auch die der äußeren Arbeit $(W_{1-2})_T$ sich in dem betrachteten Zustand nicht auf Kosten der Wärme abspielen können.

Die Prozesse haben, falls sie nur im absoluten Nullpunkt möglich sind, keinen thermischen Charakter und jede, auch die kleinste Wärmemenge, die in diesem Zustand dem Körper zugeführt wird, entfernt ihn beträchtlich von diesem Zustand, und es ist

$$\psi(t) \neq 0.$$

Es liegt nahe, hieraus zu schließen, daß:

1. die Temperatur T, die durch die Funktion $\psi(t)$ bestimmt ist, die sogenannte „thermodynamische“ [1]) absolute Temperatur, nur ein Vorzeichen (z. B. $+$) haben muß;

2. beim absoluten Nullpunkt die Körper keine Wärmeenergie besitzen können. Dies läßt sich noch in folgender Weise erklären:

Hat der Körper beim absoluten Nullpunkt eine beträchtliche Wärmemenge q, so kann man sich eine solche Wärmemenge

$$\Delta Q \neq 0$$

denken, deren Zufuhr keine bedeutende Änderung der Temperatur und des Zustandes des Körpers hervorruft. Dies steht aber im Widerspruch mit der Gleichung (6).

Die nicht zu vernachlässigenden Änderungen können aber nur dann auftreten, wenn die Wärmemenge ΔQ in bezug auf q dieselbe oder eine höhere Ordnung hat.

Da wir ΔQ beliebig klein wählen können, so muß $q = 0$ sein. In der gegenwärtigen Physik betrachten wir die Begriffe „Wärme“ und „Materie“ als keine Synonyma.

---

[1]) Diese „thermodynamische“ absolute Temperatur ist von der absoluten Temperatur der idealen Gasskale überhaupt prinzipiell verschieden.

Wenn auch die Vorstellung der „selbständigen" Existenz der Wärme, d. h. unabhängig von der sei es ponderablen, sei es imponderablen Materie, unmöglich ist, so kann man sich doch die reelle Existenz der Materie ohne Wärme sehr wohl vorstellen.

Auf Grund des reziproken Theorems ist auch dies ausgeschlossen.

In der Tat ist nach vorstehendem dieser Zustand der Materie ein absoluter Nullpunkt, welcher nach dem reziproken Theorem nur theoretisch vorstellbar ist, dem aber keine physikalische Realität zukommt [1]).

Also kann in der Natur auch die Materie nicht „selbständig", d. h. unabhängig von der Wärme existieren.

Leningrad, 30. Oktober 1926.

---

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926.

Die Linienfluoreszenz des Cadmiumdampfes.

Von **W. Kapuściński** in Warschau.

Mit 6 Abbildungen. — (Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Gesättigter Cadmiumdampf wurde in hochevakuierten Quarzgefäßen mit ultraviolettem Funkenlicht erregt; es zeigte sich dabei, daß der Cadmiumdampf außer den Resonanzlinien 2289 Å und 3261 Å auch einige andere Linien des Bogenspektrums (3613, 3467, 3404, 5086, 4800, 4678, 3133 Å) emittiert, sowohl bei Cd-Funkenerregung, als auch bei Verwendung anderer Lichtquellen. Es wurde außerdem festgestellt, daß Linien fremder Spektren, welche in den Bereich 2300 bis 2900 Å (ultraviolette Fluoreszenzbande) fallen, vom Cadmiumdampf kräftig reemittiert werden.

Bei der Untersuchung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes wurde die Beobachtung gemacht, daß der optisch erregte Dampf Linien seines eigenen Spektrums ausstrahlt und auch die Linien des erregenden Spektrums reemittiert. Die vorliegende Mitteilung enthält die wichtigsten Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen [1]).

§ 1. Das Beobachtungsverfahren. Bei den Versuchen bediente man sich der kugelförmigen Quarzgefäße von 3 bis 4 cm Durchmesser. Ein solches Gefäß wurde möglichst scharf evakuiert und mehrere Tage lang in einem elektrischen Ofen bei einer Temperatur von etwa 700° C gehalten, um Reste okkludierter Gase zu beseitigen. In einen neben dem Kugelgefäß befindlichen Behälter wurde ein Stück metallischen Cadmiums (von Kahlbaum bezogen, dreimal im Vakuum destilliert) eingeführt; hierauf wurde das Gefäß abermals evakuiert und einige Stunden lang bis etwa 900° C erhitzt. Um Verunreinigungen mit Quecksilberdampf aus den Pumpen zu vermeiden, tauchte man einen Teil des verbindenden Quarzrohres in flüssige Luft. Endlich wurden etwa 100 mg Cadmium in das Gefäß überdestilliert und dann dieses abgeschmolzen; es behielt dabei das hohe Vakuum. Das Gefäß wurde in einen elektrischen Ofen gebracht, und das erregende, mittels einer Quarzlinse konzentrierte Strahlenbündel wurde durch eine Seitenöffnung hineingeleitet. Die Fluoreszenz konnte man durch eine zweite, unter rechtem Winkel angebrachte Öffnung beobachten. Reflexe des erregenden Lichtes an den Wänden des Gefäßes wurden mittels Asbestdiaphragmen unschädlich gemacht. Als Erregungsquellen dienten hauptsächlich kondensierte Funken zwischen Metallelektroden; die Belichtungszeit betrug 2 bis 19 Stunden.

---

[1]) Ein Teil dieser Resultate wurde in einer vorläufigen Mitteilung in Nature **116**, 863, 1925 veröffentlicht.

§ 2. **Die eigentliche Linienfluoreszenz.** Wir verstehen hierunter das Ausstrahlen durch den Dampf der Linien seines eigenen Spektrums.

Bei allmählichem Erhöhen der Temperatur und der Dichte des gesättigten Cadmiumdampfes und bei Bestrahlung mit Cadmiumfunkenlicht erhält man als erste Erscheinung der optischen Erregung die durch A. D. Power[1]) und A. Terenin[2]) entdeckte Resonanzstrahlung, nämlich die Emission der Linien 2288,8 Å ($1^1S - 2^1P$) und 3261,2 Å ($1^1S - 2^3P_1$). Bei der Temperatur von etwa 200° C ist die (photographisch geschätzte) Intensität beider Linien ungefähr die gleiche. Bei weiterer Temperaturerhöhung wurde festgestellt, daß die Intensität der Linie 3261 Å stark zunimmt, die Linie 2289 Å hingegen wird absorbiert und es tritt um sie herum eine Fluoreszenzbande hervor.

Fig. 1.
Fluoreszenzspektrum des Cadmiumdampfes. Temperatur: ungefähr 530° C.; Erregung: Cadmiumfunken.

Schon von vornherein war es unwahrscheinlich, daß die starke Emission der Linie 3261 Å bei einer Temperatur von etwa 500° oder 600° C eine eigentliche Resonanzstrahlung sein könnte, weil bei solchen Temperaturen die Dampfdichte schon recht groß ist. Dies wurde in folgender Weise direkt entschieden. Wenn man das erregende Strahlenbündel durch eine 1 mm dicke Uviolplatte hindurchtreten läßt, wird die intensive Linie 3261 Å in der Fluoreszenzstrahlung beinahe völlig ausgelöscht. Die Uviolplatte ist jedoch für diesen Teil des Spektrums gut durchlässig; es muß also die Erregung der genannten Linie im ferneren Ultraviolett erfolgen, unter anderem im Gebiete bei 2300 Å, was unmittelbar durch Erregung mit der mittels eines prismatischen Quarzmonochromators ausgesonderten Gruppe von Cadmiumlinien 2307 bis 2329 Å bestätigt wurde. Beträgt aber die Temperatur des Cadmiumdampfes ungefähr 200° C und wird das erregende

[1]) A. D. Power, Phys. Rev. **23**, 293, 1924.
[2]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

Licht durch die Uviolplatte filtriert, so bleibt die Intensität der Linie 3261 Å fast unverändert, so daß man es in diesem Falle wirklich mit der Erregung durch 3261 Å, also mit der eigentlichen Resonanzstrahlung zu tun hat.

Bei ungefähr 350° C und Erregung durch Cadmiumfunkenlicht wird die Emission des ersten Tripletts der ersten Nebenserie beobachtet (Fig. 1):

3614,6 Å ($2^3P_2 - 3^3D_1$), 3467,8 Å ($2^3P_1 - 3^3D_1$), 3403,7 Å ($2^3P_0 - 3^3D_1$) [1]);
3613,0 ($2^3P_2 - 3^3D_2$), 3466,3 ($2^3P_1 - 3^3D_2$);
3610,7 ($2^3P_2 - 3^3D_3$);

Das relative Intensitätsverhältnis dieser Linien in der Fluoreszenzstrahlung ist ungefähr dasselbe, wie im Spektrum des erregenden Funkens.

Bei weiterer Temperaturzunahme erreicht die Intensität dieses Tripletts das Maximum bei etwa 600° C, um dann allmählich wieder abzunehmen; bei den höchsten angewandten Temperaturen (etwa 950° C) ist sie schon sehr gering. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei der Linie 3261 Å ein: bei höheren Temperaturen unterliegt sie der Selbstumkehr und verbreitert sich gewissermaßen in eine schmale Emissionsbande.

Außer den genannten Linien treten bei den Temperaturen von etwa 450° C an noch Linien des ersten Tripletts der zweiten Nebenserie hervor (Fig. 2): 5086,1 Å ($2^3P_2 - 2^3S$), 4800,1 Å ($2^3P_1 - 2^3S$) und 4678,4 Å ($2^3P_0 - 2^3S$).

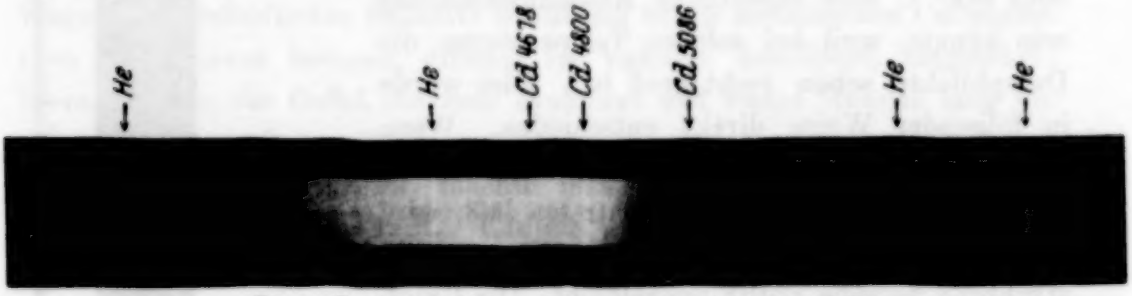


Fig. 2. Banden- und Linienfluoreszenz im sichtbaren Gebiet.
Temperatur: ungefähr 650° C; Erregung: Cd-Funken, He-Vergleichsspektrum.

Auf einem stark exponierten Spektrogramm wurde auch die Linie 3133,3 Å ($2^3P_1 - 3^3S$) festgestellt (mittlere Linie des zweiten Tripletts der genannten Serie). Das „sichtbare Triplett" 5086, 4800, 4678 Å tritt auch bei den höchsten Temperaturen mit bedeutender Intensität hervor.

[1]) Es ist zu bemerken, daß es bei der geringen angewandten Dispersion (ungefähr 60 Å/mm in diesem Gebiete) unmöglich war, zu entscheiden, ob alle Linien der zwei ersten der genannten Gruppen tatsächlich in der Fluoreszenz hervortreten. Deshalb werden wir sie der Kürze wegen als „Linien" 3613 und 3467 Å bezeichnen.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, daß hier die Zerstreuung des erregenden Lichtes keine Rolle spielen konnte, wurden Kontrollaufnahmen bei Zimmertemperatur ohne Änderung der übrigen Versuchsanordnung gemacht; es zeigte sich, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes einige Hundertstel derjenigen der Fluoreszenzstrahlung nicht übersteigt.

Bei Anwendung anderer Lichtquellen stellte man fest, daß die Cadmiumlinien auch mit Linien fremder Spektren erregt werden. Funken zwischen Zn-, Cu-, Mg-, Al-, C-, Fe-Elektroden, sowie auch der Hg-Bogen erregen die Emission der Resonanzlinie 3261 Å. Sie tritt schon bei einer Temperatur von 450 bis 500° C hervor, und ihre Intensität nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung zu; bei hohen Temperaturen (etwa 850° C) kann sie sogar die mit Cadmiumfunken erregte übersteigen. Als besonders aktiv zeigte sich hier der Eisenfunken.

Bei Erregung des Cadmiumdampfes mit Zn-, Mg-, Fe und Al-Funken erscheint in der Fluoreszenz auch das Triplett 5086 — 4800 — 4678 Å. Auch in diesem Falle ist die Erregungsfähigkeit verschiedener Lichtquellen nicht die gleiche: der Fe-Funken und unter gewissen Bedingungen der Al-Funken erregen die genannte Emission sehr stark, dagegen wird sie bei Erregung mit dem Mg-Funken nur bei höheren (über 800° C) Temperaturen erkennbar. Bei den höchsten Temperaturen (über 900° C) verwischen sich aber diese Differenzen in der Erregungsfähigkeit einzelner Quellen im hohen Grade.

Es ist zu bemerken, daß man bei Erregung mit dem Fe-Funken (Temp. 650° C) eine allerdings sehr schwache Emission des Tripletts $(2^3P_i - 3^3D_j)$ 3613 — 3467 — 3404 Å feststellen konnte; es wurde dagegen die Resonanzlinie 2289 Å bei Verwendung keiner der untersuchten Erregungsquellen, mit Ausnahme des Cadmiumfunkens selbst, nachgewiesen [1]).

Eine kleine Verunreinigung des Cadmiumdampfes mit Wasserstoff, welcher durch mehrere Stunden dauernde Erwärmung des Quarzgefäßes im Bunsenbrenner hineingeführt wurde, löscht die Linienfluoreszenz fast völlig aus, besonders bei niedrigeren Dampfdichten. Bei hohen Tem-

[1]) Einige der oben genannten Ergebnisse wurden fast gleichzeitig mit dem Verfasser (Nature, l. c.) durch A. D. Power veröffentlicht (Phys. Rev. **26**, 761, 1925). Power erregte den Cadmiumdampf mit Fe-, Ni- und Cd-Funken und konnte die Emission der Linie 3261 Å und des Tripletts 5086 — 4800 — 4678 Å feststellen. Die Intensität der Linien war während der Destillation des Metalles in der Nähe der verdampfenden Metalloberfläche besonders stark. Fe- und Ni-Funken erregten die Resonanzlinie 2289 Å nicht. Außerdem erhielt Power im Fluoreszenzspektrum einige Linien des Indiums und Thalliums, welche durch Verunreinigung des Cadmiums verursacht wurden.

peraturen (z. B. 850° C), also bei beträchtlichen Dampfdichten konnten indessen Spuren des Tripletts 5086 — 4800 — 4678 Å bemerkt werden.

Das Vorkommen außer den Resonanzlinien auch anderer Linien des Bogenspektrums des Cadmiums in der Fluoreszenz bei Erregung mit eigenem Funkenlicht könnte man als ein Beispiel des Füchtbauer-Effektes betrachten: als Absorption durch erregte Atome im Zustande 2^3P_1 der Quanten, welche sie in die Zustände 2^3S oder 3^3D_j überführen, und darauf folgende Reemission der entsprechenden Wellenlängen bei Rückkehr in den Zustand 2^3P_i. Das Filtrieren des erregenden Lichtes durch eine Uviolplatte löscht gleichzeitig mit der Resonanzlinie 3261 Å auch die beiden genannten Tripletts $2^3P_i - 3^3D_j$ und $2^3P_i - 2^3S$ aus: es fehlt

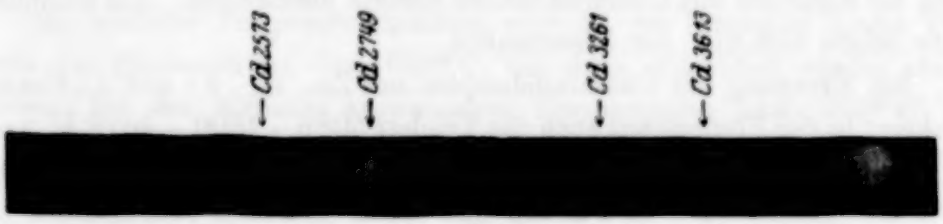


Fig. 3.

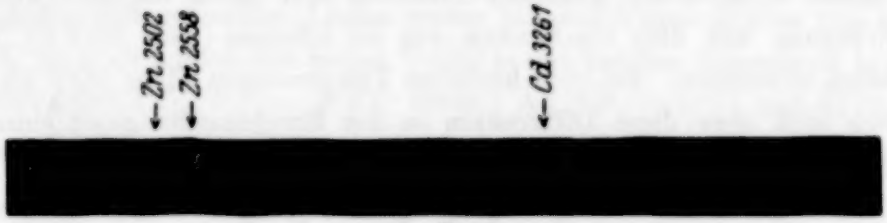


Fig. 4.

Reemission der erregenden Linien Cd 2573 und 2749 Å (Fig. 3), bzw. Zn 2502 und 2558 Å (Fig. 4). Temperatur: ungefähr 700° C; Erregung: Cd- bzw. Zn-Funken.

hier offenbar der Anfangszustand 2^3P_1. In ähnlicher Weise könnte man das Abnehmen der Intensität des Tripletts $2^3P_i - 3^3D_j$ bei höheren Temperaturen erklären, wo auch die Linie 3261 Å schwächer wird. Doch deuten der schnelle Zuwachs der Intensität des sichtbaren Tripletts mit der Temperaturerhöhung (von ungefähr 450° C an), und dessen Erregung durch fremde Lichtquellen darauf hin, daß der Erregungsmechanismus, besonders bei höheren Temperaturen, ein anderer sein muß. So wie dieser Mechanismus erregte Atome im Zustand 2^3S liefert, muß auch ein analoger Prozeß, wenn auch von viel kleinerer Ausbeute, existieren, der Atome im Zustand 3^3D_j liefert, was durch die Erregung des Tripletts $2^3P_i - 3^3D_i$ bei Verwendung fremder Lichtquellen (Fe- und vielleicht auch Mg-Funken) erwiesen wird. Was das sichtbare Triplett betrifft, so wird dieser Prozeß, wenigstens zum Teil, im fernen Ultra-

violett erregt. Es deutet darauf die Tatsache, daß bei Erregung mit Al-Funken die größte Intensität dieses Tripletts beim Fokussieren sehr kurzer Wellen (wahrscheinlich unter 2000 Å) erhalten wird, und daß eine 1 cm dicke Quarzplatte, in den Weg des erregenden Strahlenbündels eingeschoben, die Emission des sichtbaren Tripletts beinahe gänzlich auslöscht. Die Intensität des Tripletts $2^3P_i - 3^3D_j$ bleibt im letzteren Falle unverändert.

§ 3. Reemission der Linien des erregenden Lichtes. Auf dem Hintergrunde der ultravioletten Fluoreszenzbande des Cadmiumdampfes treten starke, verwaschenen Linien ähnliche Intensitätsmaxima hervor, die ihrer Lage nach den intensiven Linien des erregenden Lichtes entsprechen (Fig. 3 bis 6).

Die Intensität des Hintergrundes der Fluoreszenzbande wächst schon in beträchtlicher Entfernung (bis 100 Å) von diesen Maxima, was aus den mittels eines Moll-schen Registrier-Mikrophotometer erhaltenen Kurven gut ersichtlich ist (Fig. 5 und 6).

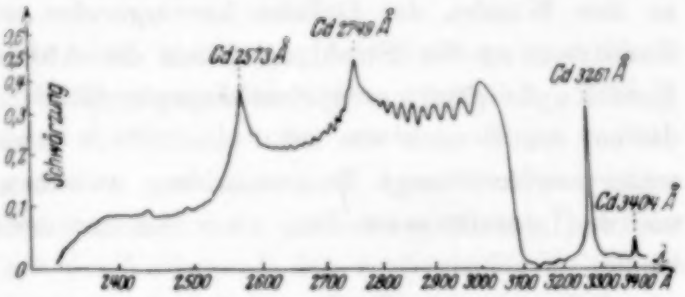


Fig. 5. Mikrophotometerkurve der ultravioletten Fluoreszenzbande (Fig. 3); Cd-Funkenerregung.

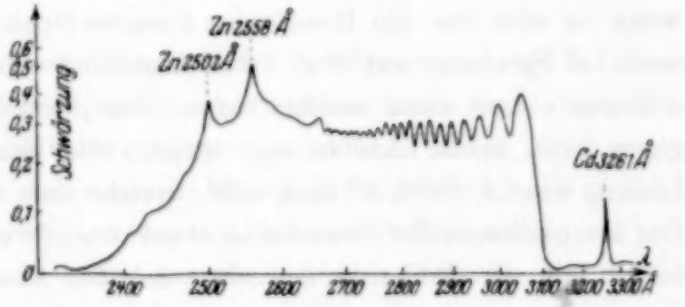


Fig. 6. Mikrophotometerkurve der ultravioletten Fluoreszenzbande (Fig. 4); Zn-Funkenerregung.

Diese Erscheinung tritt besonders deutlich bei Dampfdichten hervor, bei welchen die Bandenfluoreszenz intensiv zum Vorschein kommt [1]). Bei niedrigeren Temperaturen (450 bis 550°C) erhalten wir deutliche Maxima bei 2300 Å (bei Erregung mit Cd-Funken), die den Cd-Linien 2306,7 2313 Å usw. entsprechen. Bei Verbreiterung der Fluoreszenzbande mit der Temperaturzunahme nach größeren Wellenlängen finden wir Maxima, welche bei Verwendung verschiedener Lichtquellen den folgenden Linien entsprechen: Cd 2573 und 2749 Å; Hg 2537 und 2652 bis 2655 Å; Zn 2502 und 2558 Å; C 2479

[1]) Untersuchungen über die Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes erscheinen demnächst in den Comptes Rendus de la Soc. Polonaise de Physique, Fasc. 8 und im Bull. Intern. de l'Acad. de Sciences de Pologne.

und 2509 bis 2512 Å; Gruppen der Fe-Linien in der Nähe von 2540 und 2740 Å usw. Überhaupt geben nur intensive Linien des erregenden Lichtes Maxima, die sich vom Hintergrunde der Fluoreszenzbande abheben. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Maxima von der Wellenlänge ist noch nicht näher erforscht worden.

Die beschriebene Erscheinung muß als eine Reemission der erregenden Linien durch den Cadmiumdampf angesehen werden. Eine analoge, wenn auch weniger ausgeprägte Erscheinung wurde auch beim Quecksilberdampf beobachtet[1]). Offenbar ist ihr Charakter ein anderer als bei der Reemission der Linien, welche im Falle der Resonanzspektren des Na, J usw. beobachtet wird.

Selbstverständlich haben wir uns durch zahlreiche Kontrollaufnahmen bei niedrigen Temperaturen und durch Ausphotometrieren derselben überzeugt, daß die Erscheinung nicht durch Zerstreuung des erregenden Lichtes an den Wänden des Gefäßes hervorgerufen wird. Auch ist es keine Zerstreuung der Strahlung durch die Atome des Dampfes (im Sinne Lord Rayleighs); es spricht dagegen die Selektivität der Erscheinung, die auf den Bereich von 2300 bis 2900 Å beschränkt ist, und ferner der schon erwähnte enge Zusammenhang zwischen der reemittierten Linie und der Intensitätsverteilung eines recht großen Gebietes der Fluoreszenzbande.

Die erregende Strahlung wird dabei wahrscheinlich durch Systeme, die komplizierter als die Atome sind, absorbiert. Das liegt sehr nahe, wenn es sich um die Reemission fremder Spektrallinien handelt. Aber auch bei Erregung mit dem Cd-Funkenlicht wäre es kaum zu vermuten, daß man es mit einer unmittelbaren Absorption durch Atome zu tun habe; gegen eine solche Auffassung spricht die Serienangehörigkeit solcher Linien, wie Cd 2573, 2749 Å usw., welche zum Funkenspektrum gehören. Der Mechanismus der Reemission steht ohne Zweifel im engen Zusammenhange mit der Emission der ultravioletten Bandenfluoreszenz, weil die Reemission nur im Bereiche dieser Fluoreszenz auftritt und durch jede reemittierte Linie ein nach der Seite der längeren Wellen gelegener Teil der Fluoreszenzbande erregt wird.

Ich möchte hier Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die wertvollen Anregungen und Ratschläge, durch welche er meine Arbeit gefördert hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Warschau, Institut d. Experimentalphysik d. Univ., 8. Dez. 1926.

[1]) Vgl. A. Terenin, l. c., S. 41—42.

Beitrag zur Kenntnis der Intensitäten in der L-Röntgenreihe.

Von **Axel Jönsson** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

An den Elementen 42 Mo, 45 Rh, 46 Pd, 47 Ag, 48 Cd, 49 In, 50 Sn und 51 Sb sind mit Hilfe der Geigerschen Kammer Messungen der relativen Intensitäten der Röntgenspektrallinien L_{β_1}, L_{β_2} und L_{γ_1} ausgeführt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Intensitäten der Linien β_2 und γ_1 bei den zur Pd-Gruppe gehörigen Metallen, Mo, Rh und Pd, ungefähr linear mit der Ordnungszahl steigen. Bei Ag tritt eine sprungweise Verstärkung dieser Linien ein und auch bei den folgenden Elementen steigen die Intensitäten etwas mit der Ordnungszahl. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Smith-Stonerschen Theorie der Elektronenbesetzung der verschiedenen Röntgenniveaus.

In der L-Röntgenreihe sind bisher nur bei Wolfram und Platin Messungen der relativen Röntgenlinienintensitäten ausgeführt. Bei W haben Duane und Pattersson[1]) einige der stärksten Linien mittels der Ionisationsmethode gemessen und dieselben Linien nebst einigen schwächeren wurden später von Allison und Armstrong[2]) wieder untersucht. Schließlich hat der Verfasser[3]) der vorliegenden Arbeit die Intensität derselben W-Linien nebst einigen Pt-Linien mit Hilfe der Geigerschen Kammer anstatt mit der gewöhnlichen Ionisationsmethode untersucht.

Die Elemente, deren charakteristische Röntgenstrahlung in bezug auf ihre Intensität mit Vorteil untersucht werden kann, sind nicht zahlreich. Als emittierende Substanz kann man nämlich dabei nicht in die Antikathode eingeriebene pulverisierte Elemente verwenden, weil dadurch eine der größten und am schwersten schätzbaren Fehlerquellen, die Absorption in der Antikathode, sehr vergrößert wird. Elemente mit niedrigerer Ordnungsnummer als W und Pt, die geeignet sind als emittierende Substanzen bei Intensitätsuntersuchungen ihrer L-Reihe angewandt zu werden, gibt es in der zweiten großen Periode des periodischen Systems der Elemente. In der Pd-Gruppe haben die Elemente 42 Mo, 45 Rh und 46 Pd für den fraglichen Zweck vorzügliche Eigenschaften. Auch die Metalle 47 Ag bis 51 Sb können dabei verwendet werden. Mit Benutzung

[1]) Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 518, 1920.
[2]) Phys. Rev. **26**, 714, 1925.
[3]) ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

der Geigerschen Kammer habe ich darum an diesen Metallen die Messungen der relativen L-Linienintensitäten fortgesetzt. Indessen liegen keine experimentellen Untersuchungen über die Wellenlängenabhängigkeit der Strahlungsenergie von der in der Kammer ausgelösten Anzahl von Entladungen vor. Nach den letzten Arbeiten von Kulenkampff[1]) sollte keine Wellenlängenabhängigkeit in der Strahlungsenergie, die erforderlich ist, um ein Ionenpaar zu bilden, vorhanden sein, wenigstens für Wellenlängen zwischen 0,5 bis 2 Å. Die nach der gewöhnlichen Ionisationsmethode gemessenen Strahlungsintensitäten würden also wirklich ein relatives Maß ihrer Energie sein. Darum habe ich die Absicht, einige dieser von mir mit Hilfe der Geigerschen Kammer ausgeführten Intensitätsmessungen mit Anwendung der Ionisationsmethode zu wiederholen, um die Wirkungsweise der Spitzenkammer zu untersuchen. Indessen

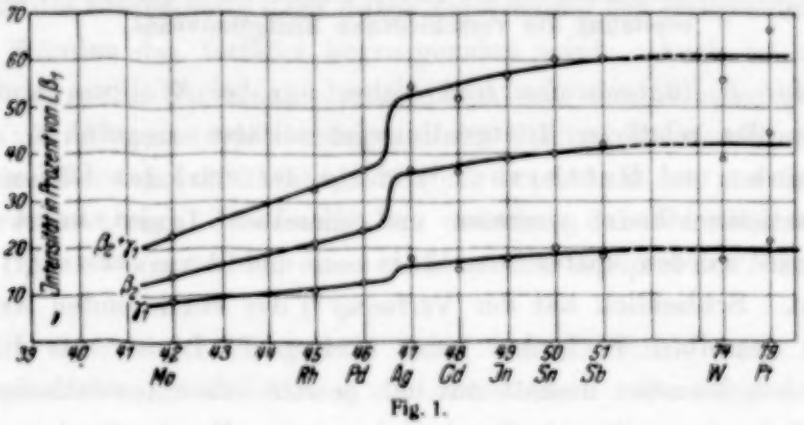


Fig. 1.

werde ich hier die bisher erhaltenen Ergebnisse betreffs einiger bei den oben erwähnten Metallen besonders interessanter Linien mitteilen.

Gemäß unseren Vorstellungen über den Strahlungsmechanismus entstehen die Röntgenlinien bei Elektronenübergängen von einer „äußeren Schale" nach einer inneren, wobei die Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus als Strahlung emittiert wird. Fig. 1 gibt das schematische Bild der Energieniveaus und der den verschiedenen Übergängen entsprechenden Röntgenlinien. Nach der Theorie des schrittweisen Aufbaus des periodischen Systems der Elemente, würde bei jeder neuen Periode eine äußere Schale anfangen. Jedoch würden die neu hinzukommenden Elektronen nicht immer außen angelagert werden, sondern z. B. würde die Elektronenhülle der Elemente von Sc bis Ni dadurch entstehen, dass die M-Schale durch 3_3-Bahnen vervollständigt wird, obgleich die N-Schale schon bei 19 K und 20 Ca begonnen hat. Analog

[1]) Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

den Eisenmetallen würde die Pd-Gruppe (Y bis Pd) zehn neue 4_3-Elektronen in den Niveaus N_{IV} und N_V bringen. Nach dieser Theorie würden die Röntgenlinien L_{β_2} und L_{γ_1} erst bei Y vorhanden sein und ihre Stärke würde natürlich mit steigender Elektronenanzahl in den Niveaus vergrößert werden, bis die Elektronenbesetzung vollständig wird. Hierbei wird von sogenannten semioptischen Linien abgesehen. Durch Messung der Intensitäten der Linien L_{β_2} und L_{γ_1}, die zu den stärkeren im L-Spektrum gehören, würde man also sowohl die Smith-Stonersche Auffassung der Elektronenbesetzung als auch die Systematik der Röntgenspektren ziemlich direkt prüfen können. Die Linie β_2 besteht nach dem Niveauschema aus zwei sehr naheliegenden Komponenten, die noch nicht voneinander isoliert sind. Das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Linien dieses zusammengesetzten Dubletts und γ_1 würde theoretisch 9 : 1 : 5 sein, und nach den früheren Messungen des Verfassers bei W und Pt scheint auch β_2 bei genügend hoher Erregungsspannung doppelt so stark wie γ_1 zu sein, wenigstens wenn die N_{IV}- und N_V-Niveaus vollständig ausgebildet sind. Das mit diesen Linien analoge Dublett L_{α_1}, L_{α_2}, L_{β_1}, entsteht durch Elektronenübergänge von M_{IV} und M_V nach L_{II} und L_{III}. Die M_{IV}- und M_V-Niveaus sind schon bei 29 Cu voll besetzt und darum kann man wohl die Intensitäten dieser Linien bei den Metallen der Pd-Gruppe als konstant betrachten. Nach der Theorie würde also das Intensitätsverhältnis zwischen den Linien L_{β_2} und L_{γ_1}, zu L_{β_1} mit der Elektronenbesetzungszahl der Niveaus N_{IV} und N_V veränderlich sein. Ich beabsichtige hier die Ergebnisse dieser Messungen bei 42 Mo, 45 Rh, 46 Pd, 47 Ag, 48 Cd, 49 In, 50 Sn und 51 Sb mitzuteilen.

Das Wellenlängengebiet, welches die erwähnten Linien dieser acht Elemente umfaßt, liegt zwischen 5,3 bis 2,8 Å. Darum wurde, um die Absorption möglichst klein zu machen, der neueste Hochvakuumspektrograph von Siegbahn[1]) benutzt. Anstatt der Plattenhalter war eine Geigersche Kammer aufmontiert, in welche die Strahlung durch einen mit Goldschlägerhaut bedeckten Spalt eintrat. Die Kammer war von zylindrischer Form mit einem Durchmesser von 4,3 cm und einer Länge von 4 cm und war mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt. Etwa 6 mm vor dem Spalt befand sich die gegen den Spalt gerichtete Platinspitze, die bei den Versuchen bis etwa 1600 Volt negativ aufgeladen war. Als Spannungsquelle dafür dienten reihengeschaltete Bleiakkumulatoren. Als

[1]) Dieser Spektrograph ist von Siegbahn und Thoraeus in Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235. 1926 beschrieben.

Gitter wurde ein drehbarer Quarzkristall ($2\,d = 8494$ X-E.) benutzt. Die Kammereinstellung konnte auf einer in Minuten graduierten Skale abgelesen werden. Der Abstand zwischen der Drehungsachse des Kristalls und dem Kammerspalt einerseits und dem Spektrographenspalt andererseits war 180 mm. Die Lage des Brennflecks war etwa 1,5 cm hinter dem Spektrographenspalt, dessen Weite 0,09 mm war. Die Kammerspaltweite betrug 0,17 mm. Als Hochspannungsquelle für die Antikathode diente eine Anlage, durch welche der von einem Generator erzeugte 500-periodische Wechselstrom hochtransformiert und mit Hilfe von zwei Glühkathodengleichrichtern, Kondensator und Drosselspulen in Gleichspannung umgeformt wurde. Die Spannung, die bis 20000 Volt gesteigert werden konnte, wurde durch ein dynamisches Voltmeter gemessen. Die Schwankungen in der Spannung betrugen weniger als 1 Proz. Als Glühkathode diente ein mit Siegellack präparierter Platinfaden. Die Antikathode wurde, um Stromabgabe im Kühlwasser zu vermeiden, mit Öl gekühlt, welches mit Hilfe einer besonderen Pumpe in Zirkulation gesetzt wurde. Ein Teil der Ölleitung wurde mit kaltem Wasser gekühlt.

Um die Anzahl der von der Strahlung in der Kammer ausgelösten Entladungen bequem messen zu können, wurde dieselbe Aufsammlungsmethode, welche ich bei den früheren, oben erwähnten Messungen beschrieben habe, benutzt. Auch die Ausführung der Versuche geschah in der von mir dabei ausführlich dargestellten Weise. Der während einer Minute von der Aufladung eines Kondensators verursachte Ausschlag eines Quadrantelektrometers wurde also bei den sukzessiven Einstellungen der Kammer und des Kristalles beobachtet, wonach man eine graphische Darstellung der Energieverteilung zeichnen konnte.

Wenn die Linien, deren Intensitäten man zu messen hat, dieselben Breiten haben, kann man die Ordinate der den Linien entsprechenden Maximumpunkte als ein relatives Maß der Intensität betrachten. Der von der kontinuierlichen Strahlung bewirkte Ausschlag muß natürlich erst abgezogen werden. Die gemessenen Linien schienen aber im allgemeinen diese Bedingung keineswegs zu erfüllen. Da β_3 aus zwei Komponenten besteht, hat man ja auch bei dieser eine größere Breite zu erwarten als bei γ_1. Die von mir bei den verschiedenen Linien erhaltenen relativen „Halbwertbreiten", d. h. die Abstände zwischen den beiden Punkten auf der Kurve, in welchen die Intensität die Hälfte der Maximalintensität ist, sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die Breite von β_1 als Einheit genommen ist. Als Maß der Intensität einer Linie muß man dann anstatt der Maximumordinate die entsprechende Fläche betrachten. Die relative

Größe dieser erhält man in großer Annäherung, wenn man die Halbwertbreite mit der Maximumordinate multipliziert. Der von der Intensität einer Linie bewirkte Kurventeil kann nämlich im allgemeinen durch eine Gleichung der Form $J = J_0 \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{k^2}}$ dargestellt werden, wenn x_0 die Abszisse des Scheitelpunkts und J_0 die Maximumordinate bedeuten. Die Halbwertbreite ist mit k proportional und wie eine einfache Integration ergibt, ist die zwischen der Kurve und der Abszissenachse begrenzte Fläche proportional mit $J_0 k$.

Tabelle 1.

Element	L_{β_1}	L_{β_2}	L_{γ_1}
42 Mo	1,00	1,49	1,34
45 Rh	1,00	1,22	1,10
46 Pd	1,00	1,20	1,13
47 Ag	1,00	1,18	1,12
48 Cd	1,00	1,05	0,85
49 In	1,00	0,97	0,84
50 Sn	1,00	0,95	0,85
51 Sb	1,00	0,97	0,89

Aus verschiedenen Gründen hätte man eigentlich die in dieser Weise erhaltenen Zahlen zu korrigieren, bevor man behaupten kann, daß sie den wahren von den Atomen emittierten Intensitäten entsprechen. Aber erstens kennt man nicht die Umsetzungszahl zwischen Strahlungsenergie und der in der Kammer ausgelösten Anzahl von Entladungen. Zweitens ist Absorption in dem Kristall, und vor allen Dingen in der Antikathode vorhanden, und es ist sehr schwer wegen beider Fehlerquellen zu korrigieren. Außerdem hat β_1 eine niedrigere Erregungsspannung als die beiden anderen Linien und ihre beobachtete Stärke muß also etwas erniedrigt sein, wenn man auf unendliche Spannung korrigiert. Um diese letzte Korrektion durchzuführen, muß man die Abhängigkeit der Linienintensitäten von der Spannung kennen. Aus einigen bei den Metallen Mo, Ag und Sb aufgenommenen Kurven über das Verhältnis zwischen Intensität und Spannung habe ich eine Schätzung dieser Korrektion erhalten. Da die bei den Messungen angelegte Spannung 10 bis 12 kV für alle untersuchten Elemente betrug, ist die Korrektion bei Sb am größten, etwa 7 Proz., während sie bei Mo nur 3 Proz. erreichte.

Da die Antikathodenabsorption sehr schwer zu schätzen ist, habe ich darauf verzichtet eine Korrektion dafür anzubringen wie auch für die Absorption im Kristall. Zwar liegt die Linie γ_1 im Gegensatz zu β_2

und β_1 an der kurzwelligen Seite der L_{III}-Kante der emittierenden Substanzen, und muß also relativ mehr in der Antikathode absorbiert werden als die beiden anderen Linien, aber aus den gemachten Beobachtungen der Abhängigkeit der Linienintensität von der Spannung schien hervorzugehen, daß die Einwirkung der Antikathodenabsorption auf die relativen Intensitäten trotzdem nicht sehr groß war. Da außerdem die untersuchten Linien bei den verschiedenen Elementen angenähert dieselben relativen Wellenlängendifferenzen haben, dürfte das Verhältnis zwischen wahrer Energie und der mittels der Meßanordnung erhaltenen Linienstärke bei den untersuchten Elementen angenähert konstant sein und man dürfte daher sicher behaupten können, daß die erhaltenen Zahlen, auch ohne weitere Korrektionen, die relativen Veränderungen der Stärken der Linien β_2 und γ_1 ziemlich gut wiedergeben.

Tabelle 2.

Spannung	42 Mo		45 Rh		46 Pd		47 Ag	
	β_2	γ_1	β_2	γ_1	β_2	γ_1	β_2	γ_1
10 kV	9,5	5,9	19	11	21	11	33	17
11 kV	9,5	6,3	18	10	19	11	33	17
12 kV	9,9	7,2	17	10	22	12	31	14
	48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb	
	β_2	γ_1	β_2	γ_1	β_2	γ_1	β_2	γ_1
10 kV	35	17	40	19	46	27	49	21
11 kV	35	18	43	22	41	20	41	19
12 kV	40	20	43	23	48	24	50	22

Tabelle 3.

	42 Mo	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
β_2	14,0	21,3	23,8	36,6	36,3	38,7	40,2	42,1
γ_1	8,7	11,3	12,8	17,8	15,6	17,9	20,1	18,4
$\beta_2 + \gamma_1$	22,7	32,6	36,6	54,4	51,9	56,6	60,3	60,5
$\beta_2 : \gamma_1$	1,6	1,9	1,7	2,1	2,3	2,2	2,0	2,3

Wenn die bei jedem Element erhaltene Maximumordinate gleich 100 gesetzt wird, habe ich bei den Messungen die in der Tabelle 2 ersichtlichen Zahlen für die Linien β_2 und γ_1 erhalten. Tabelle 3 enthält schließlich die durch Multiplikation mit den Halbwertbreiten und bei Korrektion auf unendliche Spannung erhaltenen Mittelwerte der Intensitäten. Um diese Ergebnisse anschaulicher wiederzugeben, sind sie in Fig. 2 nebst den früher bei W und Pt erhaltenen entsprechenden Werten

graphisch dargestellt. Der auch eingezeichnete Wert von $\beta_2 + \gamma_1$ würde also den gesamten „Verkehr" von den Niveaus $N_{IV, V}$ nach $L_{II, III}$ darstellen.

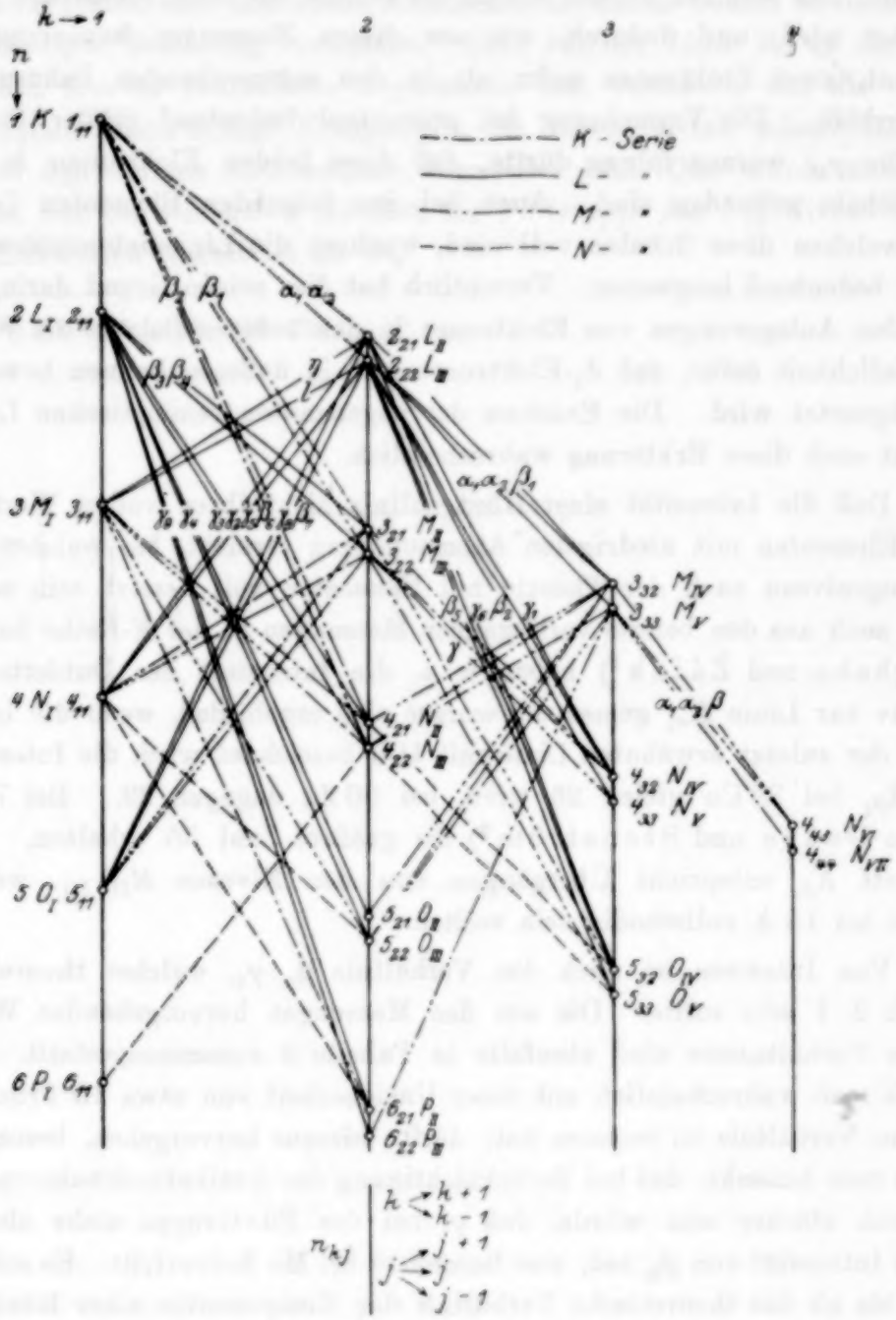


Fig. 2.

Wie ersichtlich, steigt innerhalb der Pd-Gruppe die Intensität der fraglichen Linien ziemlich linear mit der Ordnungsnummer an, was in

bester Übereinstimmung mit der Auffassung ist, daß die $N_{IV,\,V}$-Niveaus bei jedem Element mit einem Elektron mehr besetzt werden. Bei Ag tritt eine bedeutend größere Vermehrung der Intensität ein, darauf beruhend, daß erst bei diesem Metall die Schale mit zehn Elektronen vollbesetzt wird, und dadurch, wie aus diesen Messungen hervorzugehen scheint, zwei Elektronen mehr als in den entsprechenden Bahnen bei Pd erhält. Die Vermehrung ist prozentual bedeutend größer für β_2 als für γ_1, woraus folgen dürfte, daß diese beiden Elektronen in der N_V-Schale gebunden sind. Auch bei den folgenden Elementen Cd-Sb, bei welchen diese Schalen voll sind, wachsen die Linienintensitäten, jedoch bedeutend langsamer. Vermutlich hat dies seinen Grund darin, daß mit den Anlagerungen von Elektronen in den äußeren Bahnen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 4_3-Elektronen sich in äußeren Bahnen bewegen, herabgesetzt wird. Die Existenz der sogenannten semioptischen Linien macht auch diese Erklärung wahrscheinlich.

Daß die Intensität einer Röntgenlinie nicht ihren vollen Wert bei den Elementen mit niedrigsten Atomnummern erreicht, bei welchen das Anfangsniveau nach der Theorie mit Elementen voll besetzt sein sollte, geht auch aus den bereits vorliegenden Messungen in der K-Reihe hervor. Siegbahn und Žážek[1]) haben u. a. die Intensität des Dubletts K_{β_1} relativ zur Linie K_{α_1} gemessen, woraus sich ergab, daß, wenn die Intensität der zuletzt erwähnten Linie mit 100 bezeichnet wird, die Intensität für K_{β_1} bei 29 Cu gleich 25 wird, bei 30 Zn dagegen 29. Bei 74 W haben Duane und Stenström[2]) die größere Zahl 35 erhalten. Das Dublett K_{β_1} entspricht Übergängen von den Niveaus $M_{II,\,III}$, welche schon bei 18 A vollständig sein sollten.

Von Interesse ist auch das Verhältnis $\beta_2 : \gamma_1$, welches theoretisch gleich 2 : 1 sein sollte. Die aus den Messungen hervorgehenden Werte dieses Verhältnisses sind ebenfalls in Tabelle 3 zusammengestellt. Obgleich man wahrscheinlich mit einer Unsicherheit von etwa 10 Proz. bei diesem Verhältnis zu rechnen hat, dürfte hieraus hervorgehen, besonders wenn man bedenkt, daß bei Berücksichtigung der Antikathodenabsorption, γ_1 noch stärker sein würde, daß γ_1 bei der Pd-Gruppe mehr als die halbe Intensität von β_2 hat, was besonders bei Mo hervortritt. Es scheint also, als ob das theoretische Verhältnis der Komponenten eines Röntgendubletts nicht erreicht wird, bevor die Anfangsniveaus mit Elektronen

[1]) Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923.
[2]) Proc. Nat. Acad. **6**, 477, 1920.

vollbesetzt sind. Wenn man die Intensität der längerwelligen Komponente von β_2 isolieren könnte, würde man wohl Aufschluß über die Verteilung der Elektronen in den beiden $N_{IV,\,V}$-Niveaus erhalten. Nach Stoner[1]) sind vier und sechs Elektronen in diesen beiden Niveaus bei vollständiger Besetzung vorhanden. Eine bei der Linie Mo in den erhaltenen Kurven ersichtliche Asymmetrie läßt vermuten, daß die in β_2 eingehende längerwellige Komponente bei diesem Metall relativ stärker als bei den übrigen untersuchten Elementen ist. Dies würde also andeuten, daß bei den ersten Metallen der Pd-Gruppe das N_{IV}-Niveau mehr mit Elektronen besetzt ist als N_V.

[1]) Phil. Mag. **48**, 719, 1924.

Bemerkungen zum Erhaltungssatz.

Von **Heinrich Mandel** in Petersburg.

(Eingegangen am 21. Dezember 1926.)

Unter anderen Bemerkungen wird die vierdimensionale Kontinuitätsgleichung für die Ruhmassendichte aus der Bianchischen Identität erhalten für den Fall, daß die Weltlinien des gesamten Materie-Energietensors Bahnkurven einer „starren Bewegung" darstellen (was als „vollständig statisches System" im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie bezeichnet werden muß).

Einleitung. In meiner früheren Arbeit[1]) suchte ich zu zeigen, daß in manchen Fällen, zu denen man aber meistens durch unbedeutende Vernachlässigungen gelangen kann, die klassische Newtonsche Form der Bewegungsgesetze sich bloß aus der Identität

$$\Delta \, \mathrm{iv}_a \, T_i^a = 0 \tag{1}$$

ableiten läßt. Dennoch ließ ich, um den Übergang in der Gleichung (26)[2]) von der Zeitableitung des Eigenimpulses zu dem Produkt Masse × Vierererbeschleunigung vollziehen zu können, wohl eine wesentlich neue Hypothese zu, nämlich die der Erhaltung der Ruhmassendichte, was sich in einer vierdimensionalen Kontinuitätsgleichung

$$\Delta \, \mathrm{iv}_a \, \mu \, Y^a = 0 \tag{2}$$

ausdrücken läßt.

Da dort der Fall der „starren Bewegung" behandelt war, d. h. nach der Gleichung (33)[3])

$$\Delta \, \mathrm{iv}_a \, Y^a = 0,$$

so folgte aus (2)

$$\Delta \, \mathrm{iv}_a \, \mu \, Y^a = Y^a \, \Delta_a \, \mu = \frac{d}{d\tau} \mu = 0. \tag{2a}$$

In der vorliegenden Notiz untersuche ich die Kontinuitätsgleichung (2) vom Standpunkt der allgemeinen Relativitätstheorie aus. Es wird also keine spezielle Maßbestimmung vorausgesetzt.

Es kommt klar zum Ausdruck, daß, obwohl im allgemeinen Gleichung (2) nur annäherungsweise gelten kann, in den wichtigsten Spezialfällen: 1. des sogenannten vollständig statischen Systems[4]) (bei freier Bewegung dieses Systems im Gravitationsfelde), 2. des Feldes eines beschleunigten starren

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 40, 1926.
[2]) l. c. S. 48.
[3]) l. c. S. 50.
[4]) Vgl. M. v. Laue, Die Relativitätstheorie **1**, 235, 1921.

Bornschen Elektrons außerhalb seiner Ladung, der Erhaltungssatz (2) streng als eine Folgerung der Identität (1) zu beweisen ist.

Wenn also so ein Teilchen nur einmal existiert (als starrer Körper im Sinne der Relativitätstheorie), so bleibt seine Massendichte überall längs den Weltlinien so lange erhalten, bis an seinen Grenzen Flächenkräfte auftreten und es beschädigen können.

1. Wir bezeichnen mit $\underset{j}{X^i}$, $(j = 1, \ldots n)$ eine Reihe von n gegenseitig orthogonalen Einheitsvektoren, die in jedem Punkt Hauptrichtungen des Energietensors T_{ik} anzeigen und ein n-faches Orthogonalnetz von Kongruenzen bilden. Über die Eindeutigkeit der Wahl dieser Hauptrichtungen machen wir zunächst gar keine Annahmen.

Sodann schreiben wir den Energietensor in der Form

$$T_{ik} = \underset{\nu\nu}{T}\, X_i\, X_k \,^{1}), \tag{3}$$

wo $\underset{jj}{T} = T_{\alpha\beta}\, \underset{j}{X^\alpha}\, \underset{j}{X^\beta}$ ist. Die Identität (1) kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\Delta \mathrm{iv}_\alpha\, T_i^\alpha = \Delta \mathrm{iv}_\alpha (\underset{\nu\nu}{T}\, X^\alpha\, X_i) = \underset{\nu}{X_i}\, \Delta \mathrm{iv}_\alpha \underset{\nu\nu}{T}\, X^\alpha + \underset{\nu\nu}{T}\, X^\alpha\, \Delta_\alpha\, \underset{\nu}{X_i} = 0. \tag{4}$$

Aus der vektoriellen Identität (4) erhält man n skalare Identitäten, indem man (4) mit den Vektoren $\underset{j}{X_i}$, $(j = 1, \ldots n)$ multipliziert:

$$\underset{j}{X^\beta}\, \Delta \mathrm{iv}_\alpha\, T_\beta^\alpha = \Delta \mathrm{iv}_\alpha \underset{jj}{T}\, \underset{j}{X^\alpha} + \underset{\nu\nu}{T}\, \Gamma_{\nu j \nu} = 0; \qquad j = 1, \ldots n. \tag{5}$$

Die skalaren Größen

$$\Gamma_{ghj} = \underset{j}{X^\alpha}\, \underset{h}{X^\beta}\, \Delta_\alpha\, \underset{g}{X_\beta} \tag{6}$$

sind hier die von G. Ricci eingeführten „Rotationskoeffizienten“ des Orthogonalnetzes $\underset{j}{X_i}$, welche die Symmetrieeigenschaft

$$\Gamma_{ghj} = -\Gamma_{hgj}; \quad \Gamma_{hhj} = 0 \tag{7}$$

haben. Γ_{hjh} mit zwei gleichen Indizes stellt die Komponente des Krümmungsvektors $\underset{h}{X^\alpha}\, \Delta_\alpha \underset{h}{X_i}$ in der Richtung von $\underset{j}{X_i}$ dar.

In dem zweiten Ausdruck der linken Seite von (5) fällt also beim Summieren nach ν das Glied $\nu = j$ fort.

---

[1]) Nach den griechischen Indizes soll immer summiert werden: $\underset{\nu\nu}{T}\, X_i\, \underset{\nu}{X_k}$ bedeutet also die Summe $\sum_{\nu=1}^{n} \underset{\nu\nu}{T}\, X_i\, \underset{\nu}{X_k}$.

2. Da $T_{\alpha\beta}\underset{4}{X^\alpha}\underset{4}{X^\beta} = \mu$ den Massenskalar, $\underset{4}{X_i} = Y_i$ die Vierergeschwindigkeit darstellt, schreiben wir für $n = 4$ die vierte der Identitäten (5) als

$$\Delta \mathrm{iv}_\alpha \mu Y^\alpha = \underset{11}{T}\Gamma_{411} + \underset{22}{T}\Gamma_{422} + \underset{33}{T}\Gamma_{433}. \tag{8}$$

Der Erhaltungssatz (2) für die Ruhmassendichte folgt daraus immer, wenn die Ruhspannungen $\underset{11}{T} = \underset{22}{T} = \underset{33}{T} = 0$ sind. Der den Eigenschaften des Massenpunktes entsprechende Energietensor, den man in der Form

$$T_{ik} = \mu Y_i Y_k \tag{9}$$

schreibt, genügt dieser Bedingung, so daß in diesem Falle die Gleichung (2) unabhängig von der Größe der Γ_{hjh} abgeleitet werden kann.

Für das vollständig statische System, dessen Bewegungsgleichungen in der Integralform mit denen eines Massenpunktes zusammenfallen, muß in jedem Punkte die Bedingung (2) auch erfüllt sein, da die Kongruenzen $\underset{1}{X_i}\underset{2}{X_i}\underset{3}{X_i}$ in der geodätischen Hyperfläche liegen, welche überall zu der Kongruenz $\underset{4}{X_i}$ der parallelen Weltlinie senkrecht ist; folglich sind

$$\Gamma_{411} = \Gamma_{422} = \Gamma_{433} = 0. \tag{10}$$

Im allgemeinen, soweit wir nur auf der Erdoberfläche experimentieren, sind die Hauptkomponenten des Druckes $\underset{11}{T}, \underset{22}{T}, \underset{33}{T}$ im Vergleich zu der Komponente $\underset{44}{T}$ immer so klein, daß der Erhaltungssatz der Massendichte (2) annähernd seine Geltung bewahrt (auch die Γ_{4hh} sollen dabei nicht zu große Werte annehmen, wie man es z. B. in der Hydrodynamik für Flüssigkeiten mit nicht verschwindender innerer Reibung hat).

3. Es sei ein elektromagnetisches Feld $\mathfrak{M}_{ik}$ gegeben derart, daß man in einem beliebigen Punkte P durch eine geeignete Koordinatentransformation die Komponenten des magnetischen Feldes $\mathfrak{M}_{12}$, $\mathfrak{M}_{23}$, $\mathfrak{M}_{31}$ zum Verschwinden bringen kann.

Sodann hat der symmetrische Tensor

$$S_i^k = \tfrac{1}{2}\mathfrak{M}_{i\alpha}\mathfrak{M}^{k\alpha} \tag{11}$$

die zwei gleichen Hauptwerte: 1. der zeitartigen Komponente (der Ruhenergie des Feldes):

$$S_4^4 = \tfrac{1}{2}\mathfrak{M}_{4\alpha}\mathfrak{M}^{4\alpha} = \tfrac{1}{2}|S| = \tfrac{1}{2}|\mathfrak{E}|^2. \tag{12}$$

und 2. einer raumartigen Komponente (der Maxwellschen Äthertension):

$$S_1^1 = \tfrac{1}{2}\mathfrak{M}_{14}\mathfrak{M}^{14} = \tfrac{1}{2}|\mathfrak{E}|^2. \tag{13}$$

Damit wird für P ein zweidimensionales Hauptgebiet, in welchem zwei gegenseitig orthogonale Hauptrichtungen $\underset{1}{X_i}\underset{4}{X_k}$ beliebig zu wählen sind, bestimmt, d. h. eine Ebene, die zeitartige, sowie raumartige Richtungen enthält.

Die Tensoren S_i^k und $\mathfrak{M}_i^k$ können dann in der Form geschrieben werden[1]):

$$S_{ik} = \tfrac{1}{2}|\mathfrak{E}|^2 (\underset{1}{X_i}\underset{1}{X_k} + \underset{4}{X_i}\underset{4}{X_k}), \tag{14}$$

$$\mathfrak{M}_{ik} = |\mathfrak{E}| (\underset{1}{X_i}\underset{4}{X_k} - \underset{4}{X_i}\underset{1}{X_k}). \tag{15}$$

Die Beschaffenheit des Feldes $\mathfrak{M}_{ik}$ in der Raum-Zeit-Welt soll von vornherein keinen weiteren Einschränkungen unterliegen.

4. Nun untersuchen wir als Beispiel das Feld eines geradlinig beschleunigten starren Bornschen Elektrons. Hier können die Kongruenzen $\underset{j}{X_i}$ so gewählt werden, daß (im allgemeinen)

$$\begin{aligned} &\text{a)}\ \Gamma_{414} \neq 0; \\ &\text{b)}\ \Gamma_{411} = \Gamma_{422} = \Gamma_{433} = 0 \end{aligned} \tag{16}$$

ist. $\underset{4}{X_i}$ nennt man dann Vierergeschwindigkeit (d. h. die Richtung der Weltlinie) des Feldes und bezeichnet sie durch Y_i; $\underset{1}{X_i}$ zeigt dann die Viererrichtung der Kraftlinie an.

Wir erhalten dann folgende Formeln:

$$\begin{aligned} \Delta \mathrm{iv}_\alpha \mathfrak{M}^\alpha_{\cdot i} = {} & Y_i \Delta \mathrm{iv}_\alpha |\mathfrak{E}| \underset{1}{X^\alpha} - \underset{1}{X_i} \Delta \mathrm{iv}_\alpha |\mathfrak{E}| Y^\alpha \\ & + |\mathfrak{E}| (\underset{1}{X^\alpha} \Delta_\alpha Y_i - Y^\alpha . \Delta_\alpha \underset{1}{X_i}). \end{aligned} \tag{17}$$

Nehmen wir dabei an, daß

$$\Delta \mathrm{iv}_\alpha \mathfrak{M}^\alpha_{\cdot i} = \varrho Y_i \tag{18}$$

ist, so folgt

$$Y^\beta \Delta \mathrm{iv}_\alpha \mathfrak{M}^\alpha_{\cdot \beta} = \Delta \mathrm{iv}_\alpha |\mathfrak{E}| \underset{1}{X^\alpha} + |\mathfrak{E}| \Gamma_{414} = \varrho, \tag{19}$$

$$\underset{1}{X^\beta} \Delta \mathrm{iv}_\alpha \mathfrak{M}^\alpha_{\cdot \beta} = - \Delta \mathrm{iv}_\alpha |\mathfrak{E}| Y^\alpha + |\mathfrak{E}| \Gamma_{411} = 0. \tag{20}$$

---

[1]) Vgl. J. Schouten, „Der Ricci-Kalkül", S. 49. Mit Hilfe dieser eleganten Schreibweise erhält man auch für das Feld des „dualen" antisymmetrischen Tensors:

$$\mathfrak{M}^*_{ik} = \sqrt{g}\, E_{ik\alpha\beta} \mathfrak{M}^{\alpha\beta} = |\mathfrak{E}| (\underset{2}{X_i}\underset{3}{X_k} - \underset{3}{X_i}\underset{2}{X_k}); \qquad (E_{ik\alpha\beta} = +1, -1, 0), \tag{15a}$$

$$S^*_{ik} = \tfrac{1}{2}|\mathfrak{E}|^2 (\underset{2}{X_i}\underset{2}{X_k} + \underset{3}{X_i}\underset{3}{X_k}) = \tfrac{1}{2}|S| g_{ik} - S_{ik}. \tag{14a}$$

$\underset{2}{X_i}\underset{3}{X_i}$ sind zwei gegenseitig orthogonale, beliebige Richtungen in der Ebene, die senkrecht zu $\underset{1}{X_i}\underset{4}{X_i}$ steht.

Bezeichnet man den Energietensor des elektromagnetischen Feldes mit

$$U_{ik} = 2S_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} |S| = S_{ik} - S_{ik}^{*}$$
$$= \tfrac{1}{2} |\mathfrak{E}|^2 (\underset{1}{X_i} \underset{1}{X_k} + Y_i Y_k - \underset{2}{X_i} \underset{2}{X_k} - \underset{3}{X_i} \underset{3}{X_k}), \qquad (21)$$

so erhält man mit Rücksicht auf (18) und auf die bekannten Formeln:

$$\Delta \mathrm{iv}_\alpha U_i^\alpha = \mathfrak{M}_i \quad \Delta \mathrm{iv}_\alpha \mathfrak{M}^{\alpha\beta} = \mathfrak{M}_{i\beta} Y^\beta \varrho = \mathfrak{E}_i \varrho = \underset{1}{X_i} |\mathfrak{E}| \varrho \qquad (22)$$

folgende Gleichungen:

$$Y^\beta \Delta \mathrm{iv}_\alpha U_\beta^\alpha = \tfrac{1}{2} \Delta \mathrm{iv}_\alpha |\mathfrak{E}|^2 Y^\alpha + \tfrac{1}{2} |\mathfrak{E}|^2 (\Gamma_{141} - \Gamma_{242} - \Gamma_{343}) = 0, \qquad (23)$$

$$\underset{1}{X^\beta} \Delta \mathrm{iv}_\alpha U_\beta^\alpha = \tfrac{1}{2} \Delta \mathrm{iv}_\alpha |\mathfrak{E}|^2 \underset{1}{X^\alpha} + \tfrac{1}{2} |\mathfrak{E}|^2 (\Gamma_{414} - \Gamma_{212} - \Gamma_{313}) \neq 0. \qquad (24)$$

Aus (23), wegen (16 b) erhalten wir wieder die Gleichung (2).

Zieht man die von M. Born[1]) für den Fall der Hyperbelbewegung in Abwesenheit des Gravitationsfeldes erhaltenen Ausdrücke für die Feldkomponenten in Betracht, so lassen sich unsere Formeln (19) bis (24) durch direkte Rechnung verifizieren.

Diese Rechnung wird erleichtert, wenn man dabei das beschleunigte Feld mit Hilfe einer geeigneten Koordinatentransformation erst zu dauernder Ruhe transformiert[2]). Es kommt aber dabei ein Gravitationsfeld zum Vorschein, das bei dieser Rechnung berücksichtigt werden muß.

---

[1]) M. Born, Ann. d. Phys. **30**, 1, 1909.

[2]) Vgl. Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., phys. Teil, **58** (II), 387, 1926.

Zur Ableitung der Schrödingerschen Wellengleichung.

Von **E. Guth** in Wien.

(Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

Im folgenden soll die Schrödingersche Wellengleichung auf einem neuen Wege abgeleitet werden.

1. Schrödinger hat mehrere Regeln aufgestellt, mittels denen aus der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung (H. P.) für die Wirkungsfunktion W die Wellengleichung gewonnen werden kann.

Nach der einen „Operatorenregel“ [1]) ersetzt man die Relation [2]):

$$p_\alpha = \frac{\partial W}{\partial x_\alpha}, \qquad (\alpha = 1, 2, 3, 4) \tag{1}$$

durch den Operator:

$$p_\alpha = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}, \tag{2}$$

ausgeübt an einer Wellenfunktion ψ, wobei $x_4 = ict$, $p_4 = \frac{iE}{c}$ (E: Energieparameter) gesetzt wurde.

Nach der zweiten Regel [3]) wird die auf der linken Seite der H. P. stehende Funktion „hermitisiert“, statt der Wirkungsfunktion W, die Wellenfunktion ψ eingeführt durch die Beziehung:

$$W = \frac{h}{2\pi i}\ln\psi, \tag{3}$$

die so erhaltene Funktion durch Multiplikation mit $\frac{4\pi^2}{h^2}\psi\bar{\psi}$ in eine quadratische Form K übergeführt. Die Euler-Lagrangesche Differentialgleichung des Variationsproblems:

$$\delta\int K\,dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4 = 0 \tag{4}$$

ist dann die gesuchte Wellengleichung. Diese zwei Regeln sind jedoch physikalisch nicht begründet.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926; C. Eckart, Phys. Rev. **28** 711, 1926.

[2]) Vgl. W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926.

[3]) E. Schrödinger I., Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926, Gordon, l. c.

Ein drittes Verfahren[1]), die auf einer anschaulichen Berechnung der Phasengeschwindigkeit u und Eintragung in die (einigermaßen willkürliche) Wellengleichung:

$$\text{div grad } \psi - \frac{1}{u^2}\ddot{\psi} = 0 \tag{5}$$

beruht, scheint nicht verallgemeinerungsfähig zu sein.

2. Ein Versuch einer mehr zwangsläufigen Ableitung der Wellengleichung darf vielleicht aus der von L. de Broglie und Schrödinger postulierten engen Analogie zwischen Wellenmechanik und Hamilton-Jacobischer Theorie („Geometrische" Mechanik) einerseits, Wellenoptik und geometrischer Optik andererseits ausgehen, welche die eigentliche Grundlage der Wellenmechanik bildet.

Zur Illustration verfolgen wir zunächst den Übergang von der Wellen- zur geometrischen Optik[2]). Die erste gründet sich auf die Wellengleichung:

$$\Delta\psi - \frac{1}{u^2}\ddot{\psi} = 0. \tag{6}$$

(u = Wellen- bzw. Fortpflanzungsgeschwindigkeit.)

In die vorstehende Gleichung gehen wir nun mit dem Ansatz:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, t) = Ce^{2\pi i\nu t}e^{2\pi i\varphi(x_1, x_2, x_3)} \tag{7}$$

(Der Realteil der Sinuslösung (7) ist also von der Form:

$$A\cos 2\pi\nu[t - \varphi(x_1, x_2, x_3)])$$

herein. Wir erhalten eine Differentialgleichung zweiter Ordnung und zweiten Grades für die Phase $\varphi(x_1, x_2, x_3)$

$$-4\pi^2\sum_i\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)^2 + 2\pi i\Delta\varphi + \frac{4\pi^2\nu^2}{u^2} = 0. \tag{8}$$

Die geometrische Optik entsteht nun, indem man die folgende fundamentale Voraussetzung macht:

$$\sum_i\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i^2} \ll \sum_i\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)^2. \tag{9}$$

Man setzt dann gewöhnlich:

$$\sum_i\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)^2 = \frac{1}{\lambda^2}\quad\left(\text{wo } \lambda = \frac{u}{\nu}\right). \tag{10}$$

Auch das Fermatsche Prinzip gilt bloß mit derselben Annäherung wie Gleichung (10).

---

[1]) E. Schrödinger II., ebenda **79**, 489, 1926.
[2]) L. de Broglie, Journ. d. phys. 1926, S. 331.

Allgemein können wir so schließen:
Aus einer verallgemeinerten Wellengleichung.

$$g^{\alpha\beta}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} - \left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \gamma\end{matrix}\right\}\frac{\partial\psi}{\partial x_\gamma}\right] = 0 \qquad (11)$$

ergibt sich durch den Ansatz: $\psi = e^{2\pi i k W}$, die zu Gleichung (8) analoge Differentialgleichung für die Phase:

$$g^{\alpha\beta}\left[(2\pi i k)^2 \frac{\partial W}{\partial x_\alpha}\frac{\partial W}{\partial x_\beta} + 2\pi i k \frac{\partial^2 W}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + 2\pi i k \frac{\partial W}{\partial x_\gamma}\right] = 0. \qquad (12)$$

Wir betrachten nun den Fall der speziellen Relativitätstheorie: Man gelangt zur geometrischen Optik bzw. Mechanik, indem man $2\pi i k \frac{\partial^2 W}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \ll (2\pi i k)^2 \frac{\partial W}{\partial x_\alpha}\frac{\partial W}{\partial x_\beta}$ annimmt [bzw. im Falle der geometrischen Mechanik $\lim k = \frac{1}{h} \to \infty$ (Brillouin, Wentzel)].

Beachtet man nun, daß die H. P. dem Huygensschen Prinzip [„in seiner alten naiven, nicht in der strengen Kirchhoffschen Form“ (Schrödinger)] entspricht, so ergibt eine Umkehrung unseres Vorganges sofort ein Verfahren zur Ableitung der Wellengleichung, nämlich:

a) wir ergänzen [1]) die H. P. durch das vernachlässigte Glied $\frac{2\pi i}{h}\frac{\partial^2 W}{\partial x_\alpha^2}$,

b) und führen die „Phase“ vermittelst der Gleichung [2]):

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} W} \qquad (13)$$

ein.

Die H. P. nimmt in der relativistischen Mechanik die folgende Gestalt an:

$$\sum_\alpha \left(\frac{\partial W}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right) + m^2 c^2 = 0. \qquad (14)$$

(Hierbei ist Φ = Vierpotential und $V = i\Phi_4$.)

Aus (14) folgt durch Ausquadrieren und Beachtung von a):

$$\frac{2\pi i}{h}\Box W + \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2\left[\sum_\alpha\left(\frac{\partial W}{\partial x_\alpha}\right)^2 - 2\frac{e}{c}\sum_\alpha \Phi_\alpha \frac{\partial W}{\partial x_\alpha} + \frac{e^2}{c^2}\sum_\alpha \Phi_\alpha^2 + m^2 c^2\right] = 0 \qquad (15)$$

---

[1]) Vorher soll noch die H. P. mit $\left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2$ durchmultipliziert werden.

[2]) Vgl. F. London, ZS. f. Phys. **40**, 193, 1926.

(13) eingeführt ergibt:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} = \frac{2\pi i}{h} \frac{\partial W}{\partial x_\alpha} \psi,$$

$$\frac{1}{\psi} \Box \psi = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 \sum_\alpha \left(\frac{\partial W}{\partial x_\alpha}\right)^2 + \frac{2\pi i}{h} \Box W.$$

Einsetzung in (15) liefert die Wellengleichung:

$$\Box \psi - \frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} \sum_\alpha \Phi_\alpha \frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} - \frac{4\pi^2}{h^2} \left(\frac{e^2}{c^2} \sum_\alpha \Phi_\alpha^2 + m^2 c^2\right) \psi = 0. \qquad (16)$$

Gültig für beliebige (stationäre und nichtstationäre) Vorgänge (ein Elektron) in Übereinstimmung mit der von Schrödinger nach der Operatorenregel erhaltenen Gleichung [1]).

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität, Dez. 1926.

---

[1]) Vgl. auch die mir erst nach Niederschrift dieser kleinen vorläufigen Notiz bekanntgewordene Arbeit von D. Iwanenko und L. Landau, ZS. f. Phys. **40**, 161, 1926; E. Schrödinger IV., Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926. O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; V. Fock, ebenda **39**, 226, 1926; J. Kudar, Ann. d. Phys. **81**, 632, 1926 und Phys. ZS. **27**, 724, 1926.

Anmerkung bei der Korrektur: In genauer Analogie zu den Verhältnissen in der Wellen- bzw. geometrischen Optik müssen wir eigentlich unseren Ansatz (13) für die Phase zu $\psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} W}$ erweitern; hierbei sind A und auch W sogenannte „langsam veränderliche" Funktionen (vgl. H. A. Lorentz, Abh. üb. Theor. Phys. S. 415. Leipzig, Teubner, 1907). Die Herleitung der Wellengleichung (16) geht genau so vor sich, wie oben, nur mit dem Unterschied, daß in dem Ausdruck für $\frac{1}{\psi} \Box \psi$ noch Zusatzglieder vorkommen. Dieselben Terme treten natürlich auch bei der „Ergänzung" auf.

Nach der Auffassung von Born (vgl. M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863 und **38**, 803, ferner **40**, 167, 1926) bestimmt nun das Amplitudenquadrat der virtuellen ψ-Wellen, also A^2, die Volumdichte der Massenpunkte, in welchen die eigentliche Materieenergie konzentriert sein sollte (vgl. auch G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1926, ferner L. de Broglie C. R. v. 23. August; Nature v. 25. September). Dieselbe Deutung folgt aus der hydrodynamischen Form der Wellenmechanik von Madelung (vgl. E. Madelung, ZS. f. Phys. **40**, 322, 1926; Naturwiss. v. 5. November 1926).

Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik. II.

Von **Werner Heisenberg** in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Die Gesetze der Quantenmechanik werden auf die Atome mit mehreren Elektronen angewendet. Insbesondere wird die Frage untersucht, in welcher Weise das quantenmechanische Resonanzphänomen mit der Multiplettstruktur der Termsysteme komplizierter Atome zusammenhängt. Das gleiche Resonanzphänomen wird in der Theorie der Moleküle und ihrer Bandenspektra studiert und führt dort zu einer Deutung der bekannten Intensitätsanomalie in gewissen Rotationsbanden.

Die Spektra der Atomsysteme mit zwei Elektronen können durch die Quantenmechanik — mit Sicherheit wenigstens näherungsweise — quantitativ beschrieben werden[1]). Der wesentliche neue Gesichtspunkt, der gegenüber den Atomsystemen mit einem Elektron beim Mehrkörperproblem auftrat, war ein Resonanzphänomen, das zu einer Einteilung des gesamten Termsystems führte in nicht kombinierende Teilsysteme, von denen jedes für sich eine „vollständige" quantenmechanische Lösung bildete. Von diesen Teilsystemen entsprach eines dem Paulischen Prinzip[2]), nach dem keine äquivalenten Bahnen der Elektronen im Atom vorkommen können. Dieses Teilsystem wurde als physikalische Lösung willkürlich ausgewählt. Eine solche Auswahl einer einzelnen Lösung ermöglicht Abänderungen der Statistik von der Art, wie sie etwa von Bose und Einstein[3]) vorgeschlagen wurde. Zu ähnlichen Resultaten ist unabhängig Dirac[4]) gekommen. Dirac betonte besonders, daß man ganz allgemein die dem Paulischen Prinzip entsprechende Lösung auswählen sollte, und er gelangte dadurch zu einer Statistik des idealen Gases, die in wesentlichen Zügen mit der Fermischen Theorie der Gasentartung[5]) übereinstimmt. Durch diese Überlegungen ist im Prinzip die quantenmechanische Lösung für Atomsysteme mit vielen Elektronen gegeben. Um aber zu zeigen, daß die so erhaltenen Lösungen wirklich den empirisch beobachteten Spektren dieser Atome qualitativ entsprechen, sind noch allgemeine Betrachtungen notwendig.

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926, im folgenden als Teil I zitiert; **39**, 499, 1926.

[2]) W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.

[3]) N. S. Bose, ebenda **26**, 178, 1924; A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1924, S. 261 und 1925, S. 3.

[4]) P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.

[5]) E. Fermi, Lincei Rend. **3**, 145, 1926.

I. Allgemeine Grundlagen.

Die folgenden Rechnungen können auf Grund der bisher üblichen Formen der Quantenmechanik — also mittels Matrizen, die den klassischen Fourierreihen entsprechen, einerseits, mittels der Schrödingerschen Wellen im Phasenraum andererseits — durchgeführt werden. Die formalen Zusammenhänge — auch hier bei den Mehrkörperproblemen — erhalten aber durch eine allgemeinere mathematische Fassung der Quantenmechanik, wie sie kürzlich von Dirac und Jordan[1]) ausgearbeitet wurde, eine mehr allgemeine und symmetrische Darstellung. Ich wiederhole hier die wichtigsten Grundbegriffe:

Die Lösung eines quantenmechanischen Problems ist gegeben durch die Lösung des Eigenwertproblems [vgl. Quantenmehanik II, Kap. 3, Gleichung (13)]

$$S^{-1}HS = W \quad \text{oder} \quad HS - SW = 0; \quad S\dot{S}^* = 1, \qquad (1)$$

hierin bedeutet H die Hamiltonsche Funktion des Systems als Funktion der p und q, W die die Energie darstellende Diagonalmatrix, deren Diagonalglieder die Eigenwerte des Problems darstellen, S ist die gesuchte Transformationsmatrix. In der ursprünglichen Fassung von (1) sollten p und q in H wieder aufgefaßt werden als Matrizen, die Fourierreihen entsprachen, gewonnen durch Lösung irgend eines geeignet gewählten Ausgangsproblems. Gleichung (1) war dann im allgemeinen eine komplizierte lineare Differenzengleichung unendlich hoher Ordnung für die S_{nl}, deren Eigenwerte W_n die Energien der stationären Zustände ergaben. Nach Dirac können allgemeinere Matrizen eingeführt werden. Diese Matrizen können z. B. so gewählt werden, daß alle $q\,(q_1, \dots q_f)$ des Systems Diagonalmatrizen werden; wegen $p_k q_k - q_k p_k = \frac{h}{2\pi i}$ sind dann natürlich die $p\,(p_1, \dots p_f)$ sicher keine Diagonalmatrizen. In gleicher Weise mag man irgend ein anderes System kanonischer Variabeln $\xi, \eta\,(\xi_1 \dots \xi_f, \eta_1 \dots \eta_f)$ einführen, das den Vertauschungsrelationen

[1]) P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (im Erscheinen). Herrn Dirac bin ich für die Möglichkeit, die Arbeit vor der Publikation kennenzulernen, zu Dank verpflichtet. Inzwischen habe ich durch freundliche briefliche Mitteilung erfahren, daß auch Herr Jordan [ZS. f. Phys. (im Erscheinen)] unabhängig Resultate erhalten hat, die denen der Diracschen Arbeit und denen einer vorausgehenden Note des Verfassers [ZS. f. Phys. (im Erscheinen)] äquivalent sind. Einige jener Resultate waren dem Verfassser auch früher und unabhängig schon durch Herrn W. Pauli mitgeteilt worden. Vgl. auch die wichtigen Untersuchungen von K. Lanczos, ZS. f. Phys. **35**, 812, 1926. Anmerkung bei der Korrektur: Siehe auch die Arbeit von F. London, ZS. f. Phys. **40**, 193, 1926.

genügt, und kann z. B. alle ξ als Diagonalmatrizen wählen. In S treten dann als Indizes auf die Nummer n des Zustandes mit der Energie W_n und die Zahlen ξ.

$$S : (S(n, \xi)) \quad \text{oder} \quad (S_n(\xi)). \tag{2}$$

Dann ist Gleichung (1) äquivalent [1]) mit

$$\left[H\left(\xi, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \xi}\right) - W_n\right] S_n(\xi) = 0, \tag{3}$$

woraus $S_n(\xi)$ bestimmt werden kann. Zu (3) kommt noch die Orthogonalitäts- und Normalisierungsrelation:

$$\left.\begin{aligned} &S\,\tilde{S}^* = 1 \quad \text{oder} \quad \textstyle\sum_\xi^{\xi} S_n(\xi)\, S_m^*(\xi) = \delta_{nm} \\ \text{bzw.} \quad &\int S_n(\xi)\, S_m^*(\xi)\, d\xi = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m, \\ 0 & \text{für } n \neq m, \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

je nachdem ξ diskreter oder kontinuierlicher Werte fähig ist. Ausführlich geschrieben lauten die letzten Gleichungen

$$\textstyle\sum_{\xi_1, \xi_2 \cdots \xi_f}^{\xi_1, \xi_2 \cdots \xi_f} S_n(\xi_1 \ldots \xi_f)\, S_m^*(\xi_1 \ldots \xi_f) = \delta_{nm}$$

bzw.

$$\int S_n(\xi)\, S_m^*(\xi)\, d\xi_1 \ldots d\xi_f = \delta_{nm}.$$

Im Spezialfall ξ gleich den Lagenkoordinaten q, η gleich den Impulskoordinaten p geht (3) über in die Schrödingersche Differentialgleichung. Im Spezialfall $\xi = J$, $\eta = w$, wo die J und w Wirkungs- und Winkelvariable irgend eines geeignet gewählten Systems bezeichnen, geht (3) über in die ursprüngliche Fassung der Gleichung (1). S ist im allgemeinen eine Matrix, deren einer Index n diskontinuierlich und deren anderer Index ξ kontinuierlich veränderlich ist. Im Spezialfall $\xi = q$, $\eta = p$ ist eine Kolonne dieser Matrix: $S_n(q)$ die Schrödingersche Eigenfunktion. Die Größen $S_n(\xi)$ und $S_n^*(\xi)$ fassen alle Aussagen zusammen, die sich auf den einen stationären Zustand n des Atoms beziehen. Die üblichen auf die Energie als Diagonalmatrix bezogenen Matrizenelemente einer Funktion $f(\xi, \eta)$ werden gegeben durch $S^{-1} f S$ oder

$$\left.\begin{aligned} &f_{nm} = \textstyle\sum_\xi^{\xi} S_n^*(\xi) f\left(\xi, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \xi}\right) S_m(\xi) \\ \text{bzw.} \quad &f_{nm} = \int S_n^*(\xi) f\left(\xi, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \xi}\right) S_m(\xi)\, d\xi. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Die Äquivalenz der Matrizen mit Operatoren wurde schon von M. Born und N. Wiener, ZS. f. Phys. **36**, 174, 1926 entdeckt. Dieser Zusammenhang spielt dann eine wesentliche Rolle in der Untersuchung von E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926, und wird in voller Allgemeinheit erkannt und ausgenutzt durch P. Dirac, l. c.

Physikalisch bedeutet das Produkt:

$$S_n^*(\xi^0)\, S_n(\xi^0)$$

bzw. im kontinuierlichen Fall

$$S_n^*(\xi^0)\, S_n(\xi^0)\, d\xi$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im stationären Zustand n die Variabeln ξ die Werte ξ^0 annehmen bzw. im kontinuierlichen Fall, daß die ξ zwischen ξ^0 und $\xi^0 + d\xi^0$ liegen [1]). Die Größen $S_n(\xi)$ seien allgemein die „Eigenfunktionen" des quantentheoretischen Problems genannt. Sie sind Funktionen so vieler Variabeln, als das Problem Freiheitsgrade hat: $S_n(\xi_1, \ldots \xi_f)$. Ist die Gleichung (1) bzw. (3) in den verschiedenen Freiheitsgraden separierbar, so kann $\boldsymbol{S}$ als Produkt von Funktionen dargestellt werden, die zu den einzelnen Freiheitsgraden gehören.

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_n^1(\xi_1)\, \boldsymbol{S}_n^2(\xi_2) \ldots \boldsymbol{S}^f(\xi_f). \tag{6}$$

Für die folgenden Rechnungen ist besonders wichtig der Fall eines Elektrons, bei dem jedoch das Magnetmoment, das nach der Hypothese von Uhlenbeck und Goudsmit [2]) von der Eigenrotation des Elektrons herrührt, nicht vernachlässigt wird. Ein solches Elektron hat vier Freiheitsgrade [der Gesamtimpuls des „Spins" sei, da er fest gegeben ist $s = {}^1/_2$ nicht mitgezählt [3])], z. B. die drei Lagenkoordinaten des Schwerpunktes, und die Lage der „Knotenlinie" der Eigenrotation, zu dieser konjugiert die Projektion m_s von s auf eine vorgegebene Achse. Wenn zunächst die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenmagnet und der Bewegung des Elektronenschwerpunktes vernachlässigt wird, so läßt sich $\boldsymbol{S}$ in der Form schreiben

$$\boldsymbol{S}(\xi_1\, \xi_2\, \xi_3)\, \boldsymbol{S}^4(\xi_4).$$

Wenn für ξ_4 die eben genannte Lage der Knotenlinie gewählt wird, so würde die Bestimmung von $\boldsymbol{S}^4$ die Behandlung des Kreiselektrons nach der Schrödingerschen Theorie erfordern. Dieses Problem hat aber noch gewisse formale Schwierigkeiten. Da aber die Wahl von ξ_4 ganz frei steht, und da andererseits die quantenmechanische Formulierung des Kreiselelektrons in der Sprache der Matrizen bekannt ist, so wird eine solche Bestimmung von $\boldsymbol{S}^4(q_4)$ überflüssig; man kann z. B. ξ_4 als die Projektion m_s des Impulses s auf eine feste äußere Achse wählen, dann wird $\boldsymbol{S}^4$ die Einheitsmatrix: m_s nimmt nur die beiden Werte $\pm {}^1/_2$ an.

[1]) W. Heisenberg, Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik, l. c.; siehe auch P. Jordan, l. c.

[2]) E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturw. **13**, Heft 47, 1925.

[3]) Die Impulsgrößen seien im folgenden der Einfachheit halber immer durch ihre Quantenzahl gegeben.

II. Atomsysteme mit mehreren Elektronen.

§ 1. Durch die Forschungen der letzten Jahre sind die Spektra der komplizierteren Atome systematisch geordnet worden, derart, daß zu jedem „Term“ korrespondenzmäßig im Sinne von Bohrs Theorie der Spektra und des periodischen Systems eine bestimmte zugehörige Bewegung der Elektronen im Atom angegeben werden kann. Als die wichtigsten Schritte zu dieser Systematik der Spektra mag man bezeichnen: Sommerfelds n, k, j-Ordnung der Terme, Landés Theorie der Zeemaneffekte, Cataláns Entdeckung der Multipletts, Paulis oben genanntes Prinzip über den Ausschluß äquivalenter Bahnen, das Russell-Saundersche Modell, Hunds Systematik der Spektren der höheren Perioden des periodischen Systems und die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese vom Drehimpuls des Elektrons. Der durch diese Entwicklung gekennzeichnete Zweig der Quantentheorie hat kürzlich durch Hund eine zusammenfassende Darstellung gefunden; für alle Einzelheiten verweise ich daher auf dieses Buch [1]).

In den Modellvorstellungen, die solcher Termordnung zugrunde liegen, wurde immer eine ganz bestimmte Analogie der quantentheoretischen Gesetze zur klassischen Mechanik ausgearbeitet, die man als „adiabatische“ Korrespondenz bezeichnen mag. Die Bewegung eines Elektrons wurde bestimmt durch die Kräfte vom Kern und von den anderen Elektronen, wobei jedoch über die Bewegung der anderen Elektronen Mittelwerte gebildet wurden; das feinere Wechselspiel der Elektronen im Atom wurde nicht berücksichtigt. Da zwischen den Elektronen im Atom ein kontinuierlicher Energieaustausch — wie er in den klassischen Modellen in Wirklichkeit stets eintreten würde — wegen der quantentheoretischen Grundpostulate (vgl. die Franck-Hertzschen Stoßversuche) nicht zu erwarten war [2]), so konnte man hoffen, daß die eben genannte grobe „adiabatische“ Korrespondenz schon wesentliche Züge der wirklichen Gesetzmäßigkeiten ergeben würde; diese Hoffnung hat sich auch durch die Ordnung der Spektra bestätigt. Eine quantitative Durchführung jenes korrespondenzmäßigen Zusammenhanges ist aber natürlich erst durch die Quantenmechanik möglich.

Dieser grobe Korrespondenzzusammenhang konnte aber andererseits sicher keine vollständige Deutung des wirklichen quantentheoretischen Geschehens geben, weil ja in der Quantenmechanik auch ein Analogon

[1]) F. Hund, Linienspektra und periodisches System der Elemente. Berlin, Springer, 1927.

[2]) N. Bohr, Nature **113**, 223, 1924.

zu dem feineren mechanischen Wechselspiel der Elektronen bestehen mußte. Diese Seite der Quantenmechanik läßt sich aber gar nicht mehr auf Grund mechanischer Bilder verfolgen. Denn im feineren Wechselspiel der Elektronen im Atom treten, wie bei der Wechselwirkung eines Elektrons mit äußerer Strahlung die für die Quantentheorie charakteristischen Züge von Diskontinuität direkt in Erscheinung[1]). Die Quantenmechanik war gerade aus dem Bestreben entstanden, die Wechselwirkung eines Elektrons mit äußerer Strahlung einerseits, die mit Elektronen andererseits den gleichen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu unterwerfen. Die Quantenmechanik ermöglicht also eine einfache Behandlung jenes feineren Wechselspiels und führt so auf das hier zu behandelnde Resonanzphänomen.

Das Fehlen des Analogons zum feineren Wechselspiel der Elektronen in jenem groben korrespondenzmäßigen Bilde mußte zu Widersprüchen zwischen Modell und Erfahrung führen. Dieser Widerspruch lag in der Existenz der Multipletts. Die Multipletts kommen bekanntlich dadurch zustande, daß die Elektronenmagnete im Sinne der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese sich parallel bzw. antiparallel stellen und sich dann im ganzen mit dem Drehimpuls l der Elektronen zum Gesamtimpuls j zusammensetzen. Im mechanischen Modell würden sich die Elektronenmagnete nicht parallel stellen, da zwischen ihnen nur außerordentlich kleine Wechselwirkungen bestehen. Selbst wenn sehr große Wechselwirkungen vorhanden wären, so hingen diese Wirkungen nicht nur von der relativen Richtung der Magnete, sondern auch von der relativen Lage der Elektronenschwerpunkte und insbesondere von den durch diese Lagen ausgezeichneten Richtungen ab; und dann könnten sich die Magnete nicht parallel stellen. Wir müssen also erwarten, daß für die Deutung der Multiplettstruktur und der damit zusammenhängenden Gesetzmäßigkeiten die quantenmechanische Resonanz eine entscheidende Rolle spielt.

§ 2. Da die Kräfte, welche die Elektronenmagnete mit der Bewegung der Elektronenschwerpunkte koppeln, im allgemeinen klein sind, so mag es berechtigt sein, diese Kräfte in erster Annäherung zu vernachlässigen. Aus den empirischen Ergebnissen ist für diesen Grenzfall (d. h. wenn die Multiplettaufspaltung sehr klein gegen den Abstand verschiedener Multipletts ist) zu schließen, daß das ganze Termsystem eines Atoms eingeteilt werden kann in Teilsysteme, zwischen denen Interkombinationen nicht vorkommen. (Vgl. Ortho- und Parasystem im Heliumspektrum).

[1]) Vgl. z. B. W. Heisenberg, Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik, l. c.

Wir führen zunächst diese Einteilung in nicht kombinierende Termsysteme für n punktsymmetrische Elektronen aus. Dabei gehen wir von einem „ungestörten" System aus, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Elektronen Null ist und betrachten die Wechselwirkung als Störung. Im ungestörten System mögen sich die Elektronen in verschiedenen stationären Zuständen befinden, zu denen die Eigenfunktionen l, m, ... p gehören. Die Nummer desjenigen Elektrons, von dessen Koordinaten eine Eigenfunktion abhängt, sei als Index der betreffenden Eigenfunktionen angehängt (z. B. l_1, $m_2 \dots p_n$). Die Eigenfunktion des Gesamtsystems kann im ungestörten Problem als Produkt aller Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen geschrieben werden, z. B. $l_1 m_2 \dots p_n$. Das ungestörte Problem weist $n!$-fache Entartung auf, da Vertauschung der Elektronen zu gleichen Energiewerten des Gesamtsystems führt. Als Eigenfunktionen kommen also irgendwelche lineare Aggregate solcher Produkte in Betracht.

Wenn eine Einteilung des Termsystems des ungestörten Problems in nicht kombinierende Teilsysteme gefunden ist, so kann diese Einteilung durch irgendwelche Wechselwirkung der Elektronen — vorausgesetzt, daß alle Elektronen gleich sind und daher gleiche Kräfte aufeinander ausüben — nicht gestört werden. Die Einteilung in nicht kombinierende Termsysteme ist also ganz unabhängig von der Art der Wechselwirkung; zugleich ist sie der entscheidende Schritt zur Lösung des Problems mit Wechselwirkung. Die Einteilung in nicht kombinierende Termsysteme läßt sich mathematisch in zwei Weisen formulieren:

1. Eine Reihe nicht kombinierender Termsysteme ist dadurch definiert, daß eine Eigenfunktion irgend eines dieser Systeme, mit einer symmetrischen Funktion der Elektronen multipliziert, nach Eigenfunktionen nur des gleichen Systems entwickelbar ist. Oder:

2. Seien u und v Eigenfunktionen zweier verschiedener Systeme, so soll das Integral $\int u^* v f d\xi$ [s. Gleichung (5)] verschwinden, wenn f irgend eine symmetrische Funktion der Elektronen ist.

Wir versuchen nun, solche Systeme zu konstruieren und beginnen mit der Eigenfunktion

$$u = l_1 m_2 \dots p_n. \tag{7}$$

Alle Eigenfunktionen l, m, ... p seien verschieden. Es gibt im ungestörten System $n!$ Terme gleicher Energie; die zugehörigen Eigenfunktionen gehen aus (7) hervor, wenn die die Elektronennummer bezeichnenden Indizes in irgend einer Weise permutiert werden. Eine Substitution in

den Nummern der Elektronen heiße S und sei, wie dies in der Gruppentheorie üblich ist, als

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \tag{8}$$

geschrieben. Mit Su bezeichnen wir dann die Eigenfunktion

$$Su = l_{a_1} m_{a_2} \cdots p_{a_n}. \tag{9}$$

Unter der Potenz einer Substitution versteht man die mehrfache Anwendung derselben Substitution; unter $S^0 = 1$ die „identische" Substitution. Es gibt stets eine kleinste Potenz S^ν von S für die $(\nu > 0)$

$$S^\nu = 1 \tag{10}$$

ergibt. ν heißt dann der Grad der Substitution S. Das uns hier gestellte Problem nicht kombinierender Termsysteme steht nun in engstem Zusammenhang mit der Theorie der Permutationsgruppen [1]). Es sei ω eine primitive Wurzel der Gleichung

$$\omega^\nu = 1. \tag{11}$$

Dann bilden wir die Summen von Eigenfunktionen:

$$\left.\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{\sqrt{\nu}}\{u + Su + S^2u + \cdots + S^{\nu-1}u\}, \\ U_\omega &= \frac{1}{\sqrt{\nu}}\{u + \omega Su + \omega^2 S^2u + \cdots + \omega^{\nu-1} S^{\nu-1}u\}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ U_{\omega^{\nu-1}} &= \frac{1}{\sqrt{\nu}}\{u + \omega^{\nu-1}Su + \omega^{2(\nu-1)} S^2u + \cdots + \omega^{(\nu-1)^2} S^{\nu-1}u\} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

(Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{\nu}}$ ist eingefügt, damit die Eigenfunktionen U normiert sind, wenn die Eigenfunktionen u es waren.)

Diese ν Eigenfunktionen U werden im allgemeinen nur einen Teil der linear unabhängigen Eigenfunktionen umfassen. ν ist nach bekannten Sätzen stets ein Teiler von $n!$. Wir wählen dann irgend eine Eigenfunktion w, die aus (7) durch Permutation hervorgeht, die aber nicht unter den Funktionen u, Su, ... $S^{\nu-1}u$ enthalten ist und wenden auf sie den gleichen Prozeß mit der gleichen Substitution S an, wie vorher auf u. So erhält man neue Eigenfunktionen W_1, W_ω ... $W_{\omega^{\nu-1}}$. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis die $n!$ Permutationen von (7)

[1]) Vgl. z. B. J. Serret, Handbuch der höheren Algebra, Bd. 2, S. 260. Leipzig 1879.

erschöpft sind. Faßt man alle Terme, die zu einer bestimmten Potenz von ω: ω^λ gehören, zu einem Termsystem Γ_{ω^λ} zusammen — Γ_{ω^λ} mag nun auch Terme mit irgendwelchen anderen Funktionen, als $l, m, \ldots p$ enthalten —, so gilt der Satz:

Die Systeme $\Gamma_1, \Gamma_\omega, \ldots \Gamma_{\omega^{\nu-1}}$ kombinieren nicht miteinander.

Um dies einzusehen, bildet man das Integral [oder die entsprechende Summe, vgl. (5)]

$$\int \gamma^*_{\omega^\lambda}\, \gamma'_{\omega^\mu}\, f\, d\xi, \tag{13}$$

wo γ_{ω^λ}, γ'_{ω^μ} irgendwelche Eigenfunktionen des Systems Γ_{ω^λ} bzw. Γ_{ω^μ}, f eine symmetrische Funktion der Elektronen bedeuten. Wenn unter dem Integral (13) die Elektronennummern irgendwie permutiert werden, kann sich der Wert des Integrals nicht ändern. Wir wenden auf den Ausdruck unter dem Integral speziell die Permutation S an. Aus den Gleichungen (12) folgt allgemein, daß $S.\gamma_{\omega^\lambda} = \omega^{-\lambda}\gamma_{\omega^\lambda}$ ist. Also geht, bei Anwendung der Substitution S, (13) über in

$$\omega^{+\lambda-\mu}\int \gamma^*_{\omega^\lambda}\, \gamma'_{\omega^\mu}\, f\, d\xi$$

und es folgt

$$(1-\omega^{+\lambda-\mu})\int \gamma^*_{\omega^\lambda}\, \gamma'_{\omega^\mu}\, f\, d\xi = 0. \tag{14}$$

Also ist das Integral der linken Seite, das die Kombinationen bestimmt, Null für $\lambda \neq \mu$, d. h. die Systeme Γ_{ω^λ}, Γ_{ω^μ} kombinieren nicht miteinander, es sind nur Kombinationen innerhalb eines Systems Γ möglich.

Die Einteilung in nicht kombinierende Termsysteme kann unter Umständen noch weiter fortgesetzt werden so, daß einige oder alle Systeme Γ wieder in verschiedene Teilsysteme zerfallen. Wir denken an eine bestimmte Eigenfunktion des Systems Γ_{ω^λ}:

$$U_{\omega^\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}\{u + \omega^\lambda S u + \omega^{2\lambda} S^2 u + \cdots \omega^{(\nu-1)\lambda} S^{\nu-1} u\}. \tag{15}$$

Wenn es eine neue Substitution T vom Grade μ gibt, derart, daß

$$\begin{aligned} &T(1 + \omega^\lambda S + \omega^{2\lambda} S^2 + \cdots \omega^{(\nu-1)\lambda} S^{\nu-1}) \\ &= (1 + \omega^\lambda S + \omega^{2\lambda} S^2 + \cdots \omega^{(\nu-1)\lambda} S^{\nu-1})\, T, \end{aligned} \tag{16}$$

so bilden wir die Funktionen ($\varepsilon^\mu = 1$):

$$\begin{aligned} Z_{\omega^\lambda,\, \varepsilon^k} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}\{&U_{\omega^\lambda} + \varepsilon^k T\, U_{\omega^\lambda} \\ &+ \varepsilon^{2k} T^2 U_{\omega^\lambda} + \cdots + \varepsilon^{(\mu-1)k} T^{\mu-1} U_{\omega^\lambda}\} \end{aligned} \tag{17}$$

und teilen in dieser Weise das Termsystem Γ_ω^λ in μ neue Systeme, die nicht kombinieren; denn nur je Terme mit gleichem Exponenten von ε kombinieren dann nach Gleichung (13). Die Bedingung (16) muß aber für die Substitution T erfüllt sein, damit die Eigenfunktion $T U_\omega^\lambda$ wieder zum System Γ_ω^λ gehört.

Die Gleichung (16) ist für alle Systeme Γ_ω^λ erfüllt, wenn T mit S vertauschbar ist, d. h. wenn

$$ST = TS \tag{18}$$

ist. Die elementare Gruppentheorie gibt allgemeine Methoden zum Auffinden von Substitutionen T, die dieser Bedingung genügen, wenn S gegeben ist. Wenn ω^λ eine primitive ν-te Wurzel von 1 ist, muß T sogar der Bedingung (18) genügen, um (16) genügen zu können.

Wenn ω^λ keine primitive ν-te Wurzel von 1 ist, so wird es jedoch im allgemeinen Substitutionen T geben, die nicht mit S vertauschbar sind, aber doch der Gleichung (16) genügen. Im allgemeinen werden also die Termsysteme Γ_ω^λ, die zu nicht primitiven Wurzeln ω^λ gehören, einer weiteren Unterteilung fähig sein als die Systeme, die zu primitiven Einheitswurzeln gehören.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die identische Substitution 1 und irgendwelche Potenz S^ν von S, für T eingesetzt, sicher der Gleichung (18) genügen, daß sie aber nicht zu einer neuen Einteilung der Systeme Γ_ω^λ Anlaß geben.

Die Frage, in wieviele nicht kombinierende Termsysteme das Termschema eines Atoms mit n Elektronen zerfällt, kann von den hier durchgeführten Überlegungen aus nicht in dieser Allgemeinheit beantwortet werden. Aber wir können wohl nach dem angegebenen Verfahren in jedem bestimmten Falle die Einteilung finden. Da es in praktischen Fällen von Wichtigkeit sein wird, diese Einteilung in möglichst wenigen Schritten durchzuführen, so beanspruchen am meisten die Substitutionen hohen Grades unser Interesse, da sie zu einer Einteilung in entsprechend viele Termsysteme Anlaß geben. Den Grad einer Substitution kann man am einfachsten beurteilen, wenn man die Substitution in ihre Zyklen auflöst. Eine zyklische Substitution kann in der Form $(a_1\, a_2 \ldots a_z)$ geschrieben werden und bedeutet dann in der oben gebrauchten Schreibweise (8)

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \ldots & a_z \\ a_2 & a_3 & \ldots & a_1 \end{pmatrix}. \tag{19}$$

Der Grad dieser Substitution ist gleich der Anzahl ihrer Elemente z. Jede Substitution läßt sich als Produkt mehrerer auf verschiedene Elemente

bezogenen zyklischen Substitutionen darstellen. Bezeichnet also $z_1, z_2, \ldots$ den Grad der verschiedenen Zyklen, in die sich S auflösen läßt, so ist

$$z_1 + z_2 + \cdots = n$$

und das kleinste gemeinsame Vielfache von $z_1, z_2, \ldots$ gibt den Grad von S an. Im Falle z. B. von 12 Elektronen in verschiedenen Quantenbahnen wären für S Substitutionen hohen Grades von folgendem Typus anwendbar:

$$S = (1\,2\,3\,4\,5)\ (6\,7\,8\,9\,10\,11\,12).$$

Der Grad von S ist hier $5 \cdot 7 = 35$ und das oben beschriebene Verfahren gibt 35 nicht kombinierende Termsysteme. Ferner

$$S = (1\,2\,3)\ (4\,5\,6\,7)\ (8\,9\,10\,11\,12).$$

Der Grad von S ist $3 \cdot 4 \cdot 5$, es ergibt sich eine Einteilung in 60 nicht kombinierende Systeme. Dies ist offenbar die höchste Anzahl nicht kombinierender Systeme, die sich in einem Schritt mit der oben beschriebenen Methode für $n = 12$ erreichen läßt.

Wenn einige der Eigenfunktionen $l, m, \ldots p$ gleich sind — also im Falle äquivalenter Elektronen —, so ist die Anzahl der verschiedenen Terme gleicher Energie nicht mehr $n!$, sondern $\frac{n!}{n_\alpha!\, n_\beta! \ldots}$, wo $n_\alpha, n_\beta \ldots$ die Anzahl der Elektronen im Zustand α, β bezeichnet. In diesem Falle hat man, um das oben geschilderte Verfahren anwenden zu können, Substitutionen S zu wählen, deren Grad ein Teiler von $\frac{n!}{n_\alpha!\, n_\beta! \ldots}$ ist, und mit diesen die Einteilung in nicht kombinierende Terme durchzuführen.

Um ein Beispiel für diese Methoden zu geben, sei die Rechnung für das Lithiumatom, $n = 3$, durchgeführt[1]). Es ist die Eigenfunktion des Ausgangssystems:

$$u = l_1 m_2 p_3.$$

Wir nehmen zunächst an, daß l, m und p verschieden seien. Die Substitution höchsten Grades ist die zyklische, etwa (1 2 3). Sei ε eine primitive dritte Wurzel von 1, so erhält man zunächst nach (12)

$$\left.\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{l_1 m_2 p_3 + l_2 m_3 p_1 + l_3 m_1 p_2\} \\ U_\varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{l_1 m_2 p_3 + \varepsilon\, l_2 m_3 p_1 + \varepsilon^2 l_3 m_1 p_2\} \\ U_{\varepsilon^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{l_1 m_2 p_3 + \varepsilon^2 l_2 m_3 p_1 + \varepsilon\, l_3 m_1 p_2\}. \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

[1]) Anm. bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit ist E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 1926 für das Problem der drei Elektronen unabhängig zu Resultaten gekommen, die den hier gegebenen äquivalent sind.

Unter den Eigenfunktionen (20) kam etwa $m_1 l_2 p_3$ noch nicht vor. Es ergibt sich also eine weitere Reihe W_1, W_ε, W_{ε^2}. Die drei nicht kombinierenden Termsysteme lassen sich am einfachsten unter der Form zusammenfassen:

$$\Gamma_\eta = \left\{ \begin{array}{l} \gamma_\eta^{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{l_1 m_2 p_3 + \eta\, l_2 m_3 p_1 + \eta^2 l_3 m_1 p_2\}, \\ \gamma_\eta^{\mathrm{II}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{m_1 l_2 p_3 + \eta\, m_2 l_3 p_1 + \eta^2 m_3 l_1 p_2\}, \end{array} \right\} \tag{21}$$

wo η für die drei Systeme bzw. die Werte 1, ε, ε^2 annimmt. Die Termsysteme Γ_ε und Γ_{ε^2} können nicht mehr weiter eingeteilt werden, da mit der Substitution (1 2 3) nur die Potenzen dieser Substitution vertauschbar sind. Γ_1 dagegen gehört zu einer nicht primitiven Einheitswurzel. Wählt man als Substitution T irgend eine Transposition, so ist für T Gleichung (16) erfüllt. Der Grad der Substitution T ist 2, die beiden nicht kombinierenden Termsysteme, in die Γ_1 noch eingeteilt wird, gehören zu den Quadratwurzeln von 1: $+1$ bzw. -1. Die Eigenfunktionen sind

$$\Gamma_{1,1} : \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_1^{\mathrm{I}} + \gamma_1^{\mathrm{II}}); \quad \Gamma_{1,-1} : \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_1^{\mathrm{I}} - \gamma_1^{\mathrm{II}}). \tag{21a}$$

$\Gamma_{1,1}$ und $\Gamma_{1,-1}$ sind als das symmetrische bzw. das antisymmetrische Termsystem wohlbekannt.

In den Systemen $\Gamma_{1,1}$ und $\Gamma_{1,-1}$ ist das Problem des ungestörten Atoms nicht mehr entartet, da $\Gamma_{1,1}$ bzw. $\Gamma_{1,-1}$ nur je einen Term einer bestimmten Energie im ungestörten Atom enthalten. Innerhalb der Termsysteme Γ_ε und Γ_{ε^2} ist aber insofern eine Entartung vorhanden, als je zwei Terme gleicher Energie im ungestörten System vorkommen. Diese Entartung wird durch die Wechselwirkung aufgehoben in einer Weise, die von der Art der Wechselwirkung abhängt.

Die Matrix der über die ungestörte Bewegung gemittelten Wechselwirkungsenergie hat vier wesentlich verschiedene Glieder, ein „Mittelwertsglied“: $W_{l,m,p;\,l,m,p} = A$ und drei „Resonanzglieder“, die Vertauschungen je zweier Elektronen entsprechen:

$$W_{l,m,p;\,m,l,p} = B; \quad W_{l,m,p;\,p,m,l} = C; \quad W_{l,m,p,\,l,p,m} = D.$$

Die Wechselwirkung führt zu einem Störungsproblem, das nach bekannten Prinzipien durch die folgende Determinante gegeben ist:

$$\begin{vmatrix} W - A & -(B + \eta C + \eta^2 D) \\ -(B + \eta^2 C + \eta D) & W - A. \end{vmatrix}$$

Dies ergibt die sechs Lösungen (22):

Γ_1	Γ_ε	Γ_{ε^2}
$W = A + B + D + C$ E. F. $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_1^{\mathrm{I}} + \gamma_1^{\mathrm{II}})$ } $\Gamma_{1,1}$	$W = A + R$ E. F. $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{I}} + e^{-i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{II}})$	$W = A + R$ E. F. $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\varphi}\gamma_{\varepsilon^2}^{\mathrm{I}} + e^{i\varphi}\gamma_{\varepsilon^2}^{\mathrm{II}})$
$W = A - B - D - C$ E. F. $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_1 - \gamma_1^{\mathrm{II}})$ } $\Gamma_{1,-1}$	$W = A - R$ E. F. $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{I}} - e^{-i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{II}})$	$W = A - R$ E. F. $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\varphi}\gamma_{\varepsilon^2}^{\mathrm{I}} - e^{i\varphi}\gamma_{\varepsilon^2}^{\mathrm{II}})$

Hierbei ist $B + \eta C + \eta^2 D = R e^{2i\varphi}$ gesetzt.

Im Termsystem (22) besteht eine charakteristische Entartung noch insofern, als je ein Term des Systems Γ_ε die gleiche Energie hat, wie ein Term des Systems Γ_{ε^2}. Formal liegt diese Entartung daran, daß die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie B, C, D reell sind. Sie sind dies für jede beliebige Art von Wechselwirkung und die eben genannte Entartung ist eine wesentliche Seite des Resonanzphänomens. Gelegentlich der Diskussion der Multiplettstruktur der Termsysteme werden wir hierauf noch zurückkommen. Hier sei darauf hingewiesen, daß diese Entartung zur Folge hat, daß die Einteilung in nicht kombinierende Termsysteme bis zum gewissen Grade unbestimmt sein kann.

Wenn zwei Elektronen äquivalent sind, etwa $l = m$, so gibt die Γ-Einteilung schon ein vollständiges Termschema mit je einer Eigenfunktion $\gamma_\eta^{\mathrm{I}} = \gamma_\eta^{\mathrm{II}}$. Entartungen treten dann innerhalb eines Systems Γ_η nicht mehr auf, ferner ist $A = D$, $B = C$; man erhält die Lösungen

$\Gamma_{1,1}$	Γ_ε	Γ_{ε^2}
$W = A + 2B$ E. F. γ_1	$W = A - B$ E. F. γ_ε	$W = A - B$ E. F. γ_{ε^2}

(23)

§ 3. Wenn nach den oben geschilderten Methoden das Termspektrum des Atoms bei Annahme kugelsymmetrischer Elektronen bestimmt worden ist, so können nachträglich die Veränderungen berücksichtigt werden, die eintreten, wenn die Wechselwirkung der Elektronenmagnete mit der Schwerpunktsbewegung der Elektronen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Wir wollen zunächst die Tatsache der Multiplettstruktur, d. h. die Tatsache, daß die Elektronenmagnete sich stets „parallel“ oder „antiparallel“ stellen, aus solchen Rechnungen herleiten.

Die Eigenfunktionen des Gesamtsystems, das aus Elektronen mit Eigenrotation besteht, werden, solange die oben genannte Magnetwechsel-

wirkung klein ist, sich als Produkte der Eigenfunktionen der Schwerpunktsbewegung einerseits, der Magnetbewegung andererseits darstellen lassen. Wenn mehrere Eigenfunktionen der Schwerpunktsbewegung zu dem gleichem Energiewert gehören — wie dies nach den obigen Rechnungen auch bei Berücksichtigung der Wechselwirkung manchmal der Fall sein wird —, so kommen lineare Aggregate von Produkten der Schwerpunktseigenfunktionen und der Magneteigenfunktionen für die Gesamteigenfunktion in Betracht.

Die Eigenfunktionen des Gesamtsystems sollen antisymmetrisch in den Elektronen sein. Wir gehen von einem ungestörten System aus, bei dem die Wechselwirkung der Magnete mit der Schwerpunktsbewegung Null ist und zählen in diesem ungestörten System die Stellungen der Magnete relativ zu einer willkürlich gewählten Richtung. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Magneten und Elektronen wird betrachtet als Störungsenergie, von der der zeitliche Mittelwert über die Bewegung der Elektronenschwerpunkte die säkularen Bewegungen der Magnete bestimmt. Die Störungsenergie ist symmetrisch in den Elektronen. Da ferner die Eigenfunktion des Gesamtsystems antisymmetrisch ist, so ist auch jener Zeitmittelwert der Störungsenergie symmetrisch in den Elektronen. Die Wechselwirkung zwischen dem Magneten eines Elektrons und den übrigen Elektronen und deren Magneten hängt ab von der Stellung dieses Magnets relativ zu den durch die Lagen aller Elektronen ausgezeichneten Richtungen und relativ zu den Stellungen der anderen Magnete. Nun führen wegen der Antisymmetrie der Gesamteigenfunktion alle Elektronen die gleiche „Bewegung“ (in verschiedenen Phasen) aus; also kann jener Mittelwert der Störungsenergie nur abhängen: erstens von der Richtung der Magnete relativ zu einer durch die Schwerpunktsbewegung der Elektronen ausgezeichneten Gesamtrichtung — dies kann in Atomen nur die Richtung des Gesamtdrehimpulses der Elektronen sein, in zweiatomigen Molekülen etwa käme auch die Kernverbindungslinie in Betracht —, und zweitens von der relativen Richtung der Magnete. Es hat nun zunächst den Anschein, als ob die endgültige Einstellung der Magnete vom Verhältnis jener zwei Teile der gemittelten Störungsenergie abhänge. Dies ist aber nicht der Fall. Vielmehr setzen sich die Drehimpulse s_i der Magnete unabhängig von jenem Verhältnis stets zu einem gequantelten Impuls s nach der gewöhnlichen Strukturregel zusammen, d. h. sie stellen sich „parallel“ oder „antiparallel“. Um dies einzusehen, behandeln wir ein etwas einfacheres mechanisches Problem: An Stelle der Wechselwirkung, die von der Richtung des Gesamtimpulses I

der Elektronen abhängt, führen wir eine äußere Kraft ein; wir setzen die Hamiltonsche Funktion additiv zusammen aus zwei Gliedern, von denen das erste der Wirkung der äußeren Kraft entspricht, das zweite stellt eine Wechselwirkung zwischen den Magneten dar, die nur von der gegenseitigen Richtung der Magnete abhängt. Die Hamiltonsche Funktion des eigentlichen Störungsproblems setzt sich allerdings nicht additiv aus diesen beiden Teilen zusammen. Zwar entspricht die Wechselwirkung der Magnete mit der Schwerpunktsbewegung ganz dem, was hier äußere Kraft genannt wurde. Aber die (gemittelte) Wechselwirkung der Magnete untereinander hängt gleichzeitig von der gegenseitigen Richtung, wie von der Richtung relativ zur Achse l ab. Man kann aber leicht einsehen: Wenn im Falle der Additivität jener beiden Glieder die oben aufgestellte Behauptung über die Zusammensetzung von s_i richtig ist, gilt sie auch allgemein.

Gehen wir also zur quantenmechanischen Behandlung jenes vereinfachten Problems über:

Im „ungestörten" System, in dem die gegenseitige Wechselwirkung der Magnete vernachlässigt ist, hat jeder Magnet zwei mögliche Stellungen relativ zur äußeren, als axialsymmetrisch gedachten Kraft $m_s = \pm \frac{1}{2}$; diesen zwei Stellungen entsprechen zwei Eigenfunktionen $S^s(\xi_s)$, die wir der Einfachheit halber mit α und β bezeichnen. Die Nummer des Elektrons, zu dem diese Eigenfunktionen gehören, d. h. von dessen Variablen sie abhängen, sei als Index angefügt: $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$; $\beta_1, \beta_2, \ldots \beta_n$. Es besteht im ungestörten System Entartung insofern, als alle Zustände gleiche Energie besitzen, die zu einem gegebenen Werte von $\sum m_s$, d. h. zu einem bestimmten Werte des Gesamtimpulses um die Achse des äußeren Feldes gehören; denn bei gegebener Anzahl der Magnete n ist durch $m = \sum m_s$ die Anzahl n_α bzw. n_β der Zustände mit den Eigenfunktionen α und β gegeben:

$$n_\alpha + n_\beta = n; \quad \tfrac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) = m. \tag{24}$$

Für Werte $s > \frac{1}{2}$ ließe sich eine solche Betrachtung nicht durchführen. Die Tatsache der Multiplettstruktur der komplizierten Spektra ist an den speziellen Wert $s = \frac{1}{2}$ geknüpft. Die äußere Kraft stellt an das ungestörte Problem keine andere Forderung als die, daß $\sum_n m_s = m$ gequantelt sein soll, und diese Forderung gerät auch mit einer noch so hohen Wechselwirkungsenergie der Elektronenmagnete nicht in Widerspruch. Umgekehrt: Die wirkliche Aufteilung der Systeme ursprünglich gleicher Energie — ihre Anzahl ist $\frac{n!}{n_\alpha!\, n_\beta!}$ — in Systeme verschiedener

Energie auf Grund einer noch so kleinen gegenseitigen Wechselwirkung erfolgt ganz unabhängig von der äußeren Kraft, d. h. sie entspricht der Parallel- und Antiparallelstellung der Magnete.

Die eben genannte Entartung bei verschwindender Wechselwirkung ist völlig analog zur Entartung in den Rechnungen von § 2 und kann insofern als Resonanzentartung bezeichnet werden. Die Resonanzschwebung, die ihr entspricht, ist aber eben die einfache Präzession der Vektoren s_i um die Achse s des Gesamtdrehimpulses der Magnete. Mit dem Wort Resonanz darf man also hier nicht die Vorstellung von einem komplizierten Wechselspiel in den Bewegungen der Magnete verbinden.

Zur wirklichen Ausrechnung der Eigenfunktionen, die zu den so entstehenden Multipletts gehören, seien noch einige Formeln angegeben: Die Wechselwirkungsenergie zwischen irgend zweien der Elektronenmagnete, etwa 1 und 2, wird eine Matrix sein, die Diagonalglieder und je zwei Glieder, die Vertauschungen der Elektronen entsprechen, enthält. In anderen Worten: Es gibt für zwei Elektronen vier Zustände, charakterisiert durch:

	I	II	III	IV
m_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
m_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Die Matrix der Wechselwirkungsenergie enthält nur Übergänge bei konstantem m, da sie nur von der relativen Richtung von 1 und 2 abhängt, d. h. nur Übergänge von II nach III. Ferner ist $H_{\mathrm{I,I}} = H_{\mathrm{IV,IV}} = a$; $H_{\mathrm{II,II}} = H_{\mathrm{III,III}} = b$; $H_{\mathrm{III,II}} = H_{\mathrm{II,III}} = c$. Zwischen diesen drei Konstanten besteht noch die Beziehung

$$a = b + c. \tag{25}$$

Dies ist leicht zu sehen aus einer Behandlung des Problems der zwei Elektronen. Die Gesamtenergie W des Systems (unter Weglassung der äußeren Kräfte) ist im Zustand $m = 1$ (also $m_1 = m_2 = \frac{1}{2}$) offenbar $H_{\mathrm{I,I}} = a$ (Eigenfunktion $\alpha_1 \alpha_2$), ebenso im Zustand $m = -1$ ($m_1 = m_2 = -\frac{1}{2}$) $H_{\mathrm{IV,IV}} = a$ (Eigenfunktion $\beta_1 \beta_2$). Im Zustand $m = 0$ besteht Entartung, die nach bekannten Methoden zur Gleichung (l. c.)

$$W = S^{-1} H S$$

und zur Determinante

$$\begin{vmatrix} W - H_{\mathrm{II,II}} & -H_{\mathrm{II,III}} \\ -H_{\mathrm{III,II}} & W - H_{\mathrm{III,III}} \end{vmatrix} = 0 \tag{26}$$

führt. Es ergibt sich

$$(W-b)^2 = c^2, \quad W = b+c \quad \text{und} \quad W = b-c.$$

Der durch $W = b + c$ charakterisierte Zustand hat die Eigenfunktion $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)$; sie ist symmetrisch in den Elektronen 1 und 2 und gehört deshalb zum Triplettsystem. $W = b - c$ gehört zur Eigenfunktion $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$ und bildet das Singlettsystem. Solange keine äußeren Kräfte auf die Magnete wirken, haben die drei Zustände des Tripletts gleiche Energie, also $a = b + c$. Wir drücken in den folgenden Rechnungen stets b durch a und c aus.

Als Beispiel mag der Fall dreier Elektronenmagnete im äußeren Kraftfeld und mit Wechselwirkung hier angeschrieben werden. Es gibt einen Zustand $m = \frac{3}{2}$ ohne Entartung. Der Energieausdruck der äußeren Kraft in bezug auf einen Elektronenmagnet mit $m_s = \frac{1}{2}$ mag mit K_α, der in bezug auf $m_s = -\frac{1}{2}$ mit K_β bezeichnet werden. Zu $m = \frac{3}{2}$ gehört dann die Energie $3K_\alpha + 3a$, die Eigenfunktion $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$. Im Zustand $m = \frac{1}{2}$ besteht dreifache Entartung, charakterisiert durch die drei Eigenfunktionen $\alpha_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_3\alpha_1\beta_2$, $\alpha_2\alpha_3\beta_1$, die zur gleichen Energie gehören. Die Energie, die von der äußeren Kraft herrührt, ist $2K_\alpha + K_\beta$. Bezeichnet man $W - 2K_\alpha - K_\beta - a - 2b = W - 2K_\alpha - K_\beta - 3a + 2c$ mit X, so ergibt sich die Determinante

$$\left.\begin{array}{l}(123)\\(231)\\(312)\end{array}\right| \left.\begin{array}{ccc} X & -c & -c \\ -c & X & -c \\ -c & -c & X \end{array}\right| \Bigg\} \tag{27}$$

Die Lösung ist:

$$\left.\begin{array}{l} X_1 = 2c; \qquad \text{Eigenfunktion } \delta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_1\alpha_2\beta_3 + \alpha_2\alpha_3\beta_1 + \alpha_3\alpha_1\beta_2) \\ X_2 = X_3 = -c; \text{ Eigenfunktionen } \delta_\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_1\alpha_2\beta_3 + \varepsilon\alpha_2\alpha_3\beta_1 + \varepsilon^2\alpha_3\alpha_1\beta_2) \end{array}\right\}, \tag{28}$$

wo ε eine der beiden primitiven Wurzeln der Gleichung $\varepsilon^3 = 1$ bedeutet. X_1 gehört zu einer in allen Elektronen symmetrischen Eigenfunktion und daher zum selben Termsystem wie die Lösung $m = \frac{3}{2}$, $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$. Die Energie W ist hier

$$W = 2K_\alpha + K_\beta + 3a.$$

Bei verschwindender äußerer Kraft ist dies die Energie des Zustandes $m = \frac{3}{2}$. Die Rechnungen für $m = -\frac{1}{2}$ und $m = -\frac{3}{2}$ sind analog zu

denen für $m = \frac{1}{2}$ und $m = \frac{3}{2}$, und wir erhalten für die Energie das in der folgenden Tabelle angegebene Resultat.

	Quartettsystem	Zwei Dublettsysteme
$m = \frac{3}{2}$	$W = 3a + \begin{cases} 3K_\alpha \\ 2K_\alpha + K_\beta \\ K_\alpha + 2K_\beta \\ 3K_\beta \end{cases}$	$W = 3a - 3c + \begin{cases} 2K_\alpha + K_\beta \\ K_\alpha + 2K_\beta \end{cases}$
$m = \frac{1}{2}$		
$m = -\frac{1}{2}$		
$m = -\frac{3}{2}$		

(29)

Zwischen den beiden Dublettsystemen besteht Entartung, da sie zu gleichen Energiewerten gehören. Die Einteilung in δ_ε-Systeme, d. h. in Quartetts und Dubletts, ist der Einteilung in Γ-Systeme in Tab. 6 vollkommen analog. Quartetts und Dubletts kombinieren nicht miteinander.

Die Berechnung der Magneteigenfunktionen und der Multiplettteilung für mehr als drei Elektronen geschieht wieder am einfachsten nach den Methoden von § 2. — Die Anzahl der verschiedenen vorhandenen Multipletts läßt sich nach der gewöhnlichen Strukturregel bei einer gegebenen Anzahl n von Elektronen leicht angeben. Die Anzahl der bei einem bestimmten Werte von m vorhandenen Terme ist nämlich nach (24)

$$\frac{n!}{n_\alpha! n_\beta!} = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}+m\right)!\left(\frac{n}{2}-m\right)!}. \tag{30}$$

Also gibt es stets:

$$\frac{n!}{\left(\frac{n}{2}+m\right)!\left(\frac{n}{2}-m\right)!} \quad \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}+m+1\right)!\left(\frac{n}{2}-m-1\right)!} = \frac{n!\,(2m+1)}{\left(\frac{n}{2}+m+1\right)!\left(\frac{n}{2}-m\right)!}. \tag{31}$$

Multipletts der Multiplizität $2m$, wobei m ganz- oder halbzahlig ist, je nachdem $n/2$ ganz- oder halbzahlig ist. Verschiedene Multipletts gleicher Multiplizität haben stets gleiche Energie, solange die Elektronenschwerpunkte festgehalten werden.

Im Atom orientieren sich die Elektronenmagnete nicht nach einer äußeren Kraft, sondern nach der Achse des Gesamtdrehimpulses l der Elektronen. Gerät aber das Atom z. B. in ein starkes äußeres Magnetfeld — wir denken also an den Fall des Paschen-Backeffekts —, so erfolgt die Orientierung der Magnete relativ zu diesem äußeren Felde. In diesem Grenzfall lassen sich die Eigenfunktionen des Gesamtatoms darstellen als Produkte bzw. Summen von Produkten der Eigenfunktionen der Elektronenschwerpunkte und denen der Magnete.

Wir wollen für das Problem der drei Elektronen auch diese vollständige Termeinteilung bei Berücksichtigung der Elektronenmagnete angeben. Dann sollen die Lösungen von § 2, Gl. (22), mit den Lösungen (28) dieses Abschnitts zu Produkten so kombiniert werden, daß Lösungen entstehen, die in den Elektronennummern antisymmetrisch sind.

	Energie	Eigenfunktion	
Keine äquivalenten Elektronen, d. h. m, l, p verschieden	Quartettsystem: $W = A - B - C - D$	$\delta_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\gamma_1^{\mathrm{I}} - \gamma_1^{\mathrm{II}}\right)$	
	1. Dublettsystem: $W = A - R$	$\frac{1}{2}\{\delta_\varepsilon\left(e^{-i\varphi}\gamma_{\varepsilon 2}^{\mathrm{I}} - e^{i\varphi}\gamma_{\varepsilon 2}^{\mathrm{II}}\right) + \delta_{\varepsilon 2}\left(e^{i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{I}} - e^{-i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{II}}\right)\}$	(32)
	2. Dublettsystem: $W = A + R$	$\frac{1}{2}\{\delta_\varepsilon\left(e^{-i\varphi}\gamma_{\varepsilon 2}^{\mathrm{I}} + e^{i\varphi}\gamma_{\varepsilon 2}^{\mathrm{II}}\right) - \delta_{\varepsilon 2}\left(e^{i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{I}} + e^{-i\varphi}\gamma_\varepsilon^{\mathrm{II}}\right)\}$	
Zwei Elektronen „äquivalent", d. h. $l = m$	Dublettsystem: $W = A - B$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\delta_\varepsilon\gamma_{\varepsilon 2} - \delta_{\varepsilon 2}\gamma_\varepsilon\}$	

Die Wechselwirkungen der Elektronenmagnete sind in den Energiewerten hier vernachlässigt. Die gleichen Betrachtungen sind auf alle Atome anwendbar, bei denen sich alle Elektronen, bis auf drei, in abgeschlossenen Gruppen befinden. Die Eigenfunktionen des Gesamtproblems sind nicht als Produkte, sondern als Summen von Produkten der Eigenfunktionen von § 2 und der von Gl. (28) darstellbar. Es kommt dies immer dann vor, wenn Eigenfunktionen verschiedener Systeme Γ zu gleichen Energiewerten führen.

Zum Vergleich von (32) mit dem empirischen Befund sei zunächst hervorgehoben, daß sich die verschiedenen Multipletts um Größen der Resonanzwechselwirkung in den Termwerten unterscheiden. Der Term höchster Multiplizität liegt am tiefsten, denn die Größen B, C, D sind, wie in der Theorie des Heliumspektrums (vgl. l. c., S. 508), im allgemeinen positiv. Empirisch liegt ganz allgemein der Term höchster Multiplizität bei gleichen Elektronenquantenzahlen am tiefsten, und dies kann ohne Schwierigkeiten hier auch allgemein gefolgert werden. Denn der Term höchster Multiplizität entspricht ganz allgemein der symmetrischen Eigenfunktion aller Elektronenmagnete, wenn die Eigenfunktionen $l, m \ldots p$ verschieden sind. (Für den Maximalwert $m = \frac{n}{2}$ ist nämlich die einzige zugehörige Eigenfunktion $\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n$.) Also muß die mit dieser Eigenfunktion der Magnete zu multiplizierende Eigenfunktion des Problems der kugelsymmetrischen Elektronen notwendig die anti-

symmetrische Eigenfunktion sein. Der ihr entsprechende Energiewert enthält stets alle Resonanzglieder mit negativem Zeichen [vgl. Teil I, Gl. (19)] und ist daher kleiner als alle anderen Energiewerte. Wenn einige Elektronen in abgeschlossenen Gruppen gebunden sind, so ist das eben angeführte Argument noch auf die übrigen Elektronen anwendbar, sofern die Resonanz mit den abgeschlossenen Schalen vernachlässigt werden kann.

Zum Schema (32) sei noch bemerkt, daß — analog zum Heliumproblem — im Atom schließlich Kombinationen zwischen Dublett- und Quartettsystemen nur auftreten mit einer relativen Stärke, die der relativen Weite der Multipletts im Verhältnis zu den Abständen verschiedener Multipletts entspricht. Dagegen kombinieren die verschiedenen Dublettsysteme miteinander mit normalen Intensitäten.

§ 4. In den vorhergehenden Abschnitten haben wir die Bewegungen der Elektronenschwerpunkte und der Magnete zuerst getrennt behandelt, und wir sind dann durch Zusammensetzen der erhaltenen Lösungen zu den Lösungen für das gegebene Atomproblem gelangt. Um das gestellte Problem von allen Seiten kennenzulernen, wird es wichtig sein, diesen Weg auch einmal in umgekehrter Richtung zu gehen und mit einem Atom, das aus magnetischen Elektronen besteht, zu beginnen.

Wir gehen aus vom Fall starker äußerer Felder, wobei die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronen ganz vernachlässigt sei. Dann befindet sich jedes Elektron für sich in einem stationären Zustand. Da die Wechselwirkung der Elektronenmagnete mit der Schwerpunktsbewegung im allgemeinen klein ist, läßt sich die Eigenfunktion eines Elektrons nach (6) im allgemeinen als Produkt darstellen. Wir verstehen unter $l, m, \ldots p$ wieder diejenigen Teile der Eigenfunktionen, die zur Schwerpunktsbewegung gehören, unter α und β diejenigen, die den Elektronenmagneten entsprechen. Die gesamte Eigenfunktion eines Elektrons hat dann also etwa die Form $l_1 \alpha_1$. Wenn die Wechselwirkung der Magnete mit der Schwerpunktsbewegung nicht klein ist, ist eine solche Produktdarstellung nicht möglich, wir schreiben dann einfach l_1^α.

In diesem letzten Falle ist das ungestörte System nicht entartet; die als Lösung auszuwählende antisymmetrische Eigenfunktion ist durch die zugehörige Determinante, etwa

$$\begin{vmatrix} l_1^\alpha & m_1^\alpha & \ldots & p_1^\beta \\ l_2^\alpha & m_2^\alpha & \ldots & p_2^\beta \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ l_n^\alpha & m_n^\alpha & \ldots & p_n^\beta \end{vmatrix} \tag{33}$$

gegeben. Als Abkürzung für diese Determinante sei das Zeichen

$$\begin{array}{c|cccc} & l^\alpha & m^\alpha & \dots & p^\beta \\ 1 & & & & \\ 2 & & & & \\ \vdots & & & & \\ n & & & & \end{array}$$

geschrieben. Wenn jedoch die Wechselwirkung der Magnete mit der Schwerpunktsbewegung der Elektronen vernachlässigt werden kann (d. h. Aufspaltung innerhalb der Multipletts klein gegen den Abstand verschiedener Multipletts), so ist das ungestörte System auch bei beliebig starken äußeren Kräften entartet. Man kann nämlich die „α" und „β" Stellungen der Magnete auf die Elektronenstellungen l, m ... in beliebiger Weise verteilen. Es tritt also hier die Entartung vom Magnetproblem des § 3 auf, die die Einteilung in Multipletts zur Folge hat. Wenn die Eigenfunktionen l, m, ... p alle verschieden sind, so ist die Anzahl der zum gleichen Energiewert des ungestörten Problems gehörigen Determinanten durch (24) und die Anzahl der vorkommenden Multipletts durch (31) gegeben. Wenn zwei von ihnen, etwa die beiden ersten, gleich sind, so werden die Determinanten

$$\begin{array}{c|cccc} & l^\alpha & l^\alpha & \dots & p^\beta \\ 1 & & & & \\ 2 & & & & \\ \vdots & & & & \\ n & & & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c|cccc} & l^\beta & l^\beta & \dots & p^\beta \\ 1 & & & & \\ 2 & & & & \\ \vdots & & & & \\ n & & & & \end{array}$$

identisch Null, die anderen beiden Determinanten

$$\begin{array}{c|cccc} & l^\alpha & l^\beta & \dots & p^\beta \\ 1 & & & & \\ 2 & & & & \\ \vdots & & & & \\ n & & & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c|cccc} & l^\beta & l^\alpha & \dots & p^\beta \\ 1 & & & & \\ 2 & & & & \\ \vdots & & & & \\ n & & & & \end{array}$$

werden bis aufs Vorzeichen gleich. Zu zwei gleichen Eigenfunktionen der Elektronen müssen also jedenfalls verschiedene Eigenfunktionen der Magnete α und β hinzutreten; „äquivalente Bahnen" kommen nicht vor. Die Anzahl der möglichen Multipletts ist gleich der Anzahl bei $n - 2a$ Elektronenmagneten im Sinne von § 3, wo a die Anzahl der vorhandenen Paare gleicher l, m ... bedeutet. Mehr als je zwei gleiche Eigenfunktionen l, m, ... kommen nicht vor.

Bei den Rechnungen in § 3 waren zunächst die Abstände zwischen den verschiedenen Multipletts durch die kleine Magnetwechselwirkung

bedingt. Multipletts gleicher Vielfachheit hatten gleiche Energie. Jetzt sind von vornherein die Abstände der Multipletts durch die Resonanzwechselwirkung der Elektronen gegeben. — Der weitere Gang der Rechnung hängt von den speziellen Bedingungen des betrachteten Atomsystems ab.

Zuweilen ist es zweckmäßig, von einem bestimmten Term eines Atoms auszugehen und zu untersuchen, welche Zustände des Gesamtsystems entstehen, wenn an diesen einen Term ein Elektron in einer gegebenen Quantenbahn angelagert wird. Ein solches Verfahren führt etwa zu folgenden Rechnungen:

Das Ausgangssystem habe $n-1$ Elektronen und die antisymmetrische Eigenfunktion

$$U(1, 2, \ldots, n-1). \tag{34}$$

Entartungen seien durch äußere Felder aufgehoben. Diese Funktion gehört zu einem gewissen Wert $m = \sum_n m_s$ im Sinne des § 3. Wir denken etwa an einen positiven Wert von m, dann wird es stets einen anderen stationären Zustand mit der Eigenfunktion W geben, der z. B. zum Werte $\sum_n m_s = m - 1$ gehört und der, bei verschwindender Multiplettaufspaltung und bei verschwindenden äußeren Kräften die gleiche Energie hat, d. h. eben zum gleichen Multiplett gehört.

Es werde jetzt ein Elektron mit der Eigenfunktion k_n^β angelagert. Solange die Wechselwirkung dieses neuen Elektrons mit dem Atomsystem sehr klein ist, besteht keine Entartung. Die (antisymmetrische!) Eigenfunktion des ganzen Systems heißt

$$\frac{1}{\sqrt{n}} \{U(1, 2, \ldots n-1)\, k_n^\beta + (-1)^n U(2, 3, \ldots n)\, k_1^\beta + (-1)^{2n} U(3, 4 \ldots n, 1)\, k_2^\beta + \cdots\} \tag{35}$$

Wird aber die Multiplettaufspaltung als klein gegen die genannte Wechselwirkungsenergie zu betrachten sein, so besteht Entartung, der Zustand mit der Eigenfunktion

$$\frac{1}{\sqrt{n}} \{W(1, 2, \ldots n-1)\, k_n^\alpha + (-1)^n W(2, 3 \ldots n)\, k_1^\alpha + (-1)^{2n} W(3, 4, \ldots n, 1)\, k_2^\alpha + \cdots\} \tag{36}$$

gehört zur gleichen Energie des ungestörten Systems.

Das Störungsproblem führt auf eine einfache zweigliedrige Determinante, aus der die Energieaufspaltung leicht zu berechnen ist, wenn U

und W' gegeben sind. Die Energieaufspaltung entspricht im wesentlichen einer Resonanzwechselwirkung des Elektrons mit dem ursprünglichen Atom. Gleichzeitig ist der eine der beiden entstehenden Terme Glied eines Multipletts der Vielfachheit $r - 1$, der andere gehört zu einem Multiplett der Vielfachheit $r + 1$, wenn der Term des Ausgangssystems zu einem Multiplett der Vielfachheit r gehörte.

Die Gleichungen (35) und (36) geben also in relativ einfacher Weise Aufschluß über die Lage der Multipletts in einem Atom, wenn die Struktur (und die zugehörigen Eigenfunktionen) des vorhergehenden Atoms im periodischen System oder des Ions bekannt ist.

Die hier durchgeführten Überlegungen sollten einen allgemeinen Überblick über die physikalischen Probleme, die bei Atomen mit mehreren Elektronen auftreten, und über die mathematischen Methoden zu ihrer Lösung geben. Vielleicht ist das hier versuchte Schema noch nicht genügend allgemein. Als gesicherte Ergebnisse möchte ich hervorheben: Einteilung aller Spektra in Multipletts, deren Aufspaltung durch die Wechselwirkung der Elektronenmagneten mit der Schwerpunktsbewegung der Elektronenmagneten gegeben ist (Kosinusgesetz und Intervallproportionen!); die Abstände verschiedener Multipletts bei gleichen Elektronenquantenzahlen beruhen auf Resonanzwechselwirkung; wie im Helium zerfallen die Termsysteme bei verschwindender Multiplettaufspaltung in nicht kombinierende Teilsysteme.

III. Der Resonanzeffekt in der Theorie der Bandenspektra.

In der Theorie der Bandenspektra hat die Quantenmechanik gegenüber der früheren Quantentheorie einen wesentlichen Unterschied nur insofern ergeben, als Oszillations- und Rotationsquantenzahl im Sinne der früheren Theorie in der Energieformel halbzahlig zu zählen sind[1]). Dieses Ergebnis genügt zwar zur Darstellung einer großen Reihe beobachteter Bandenspektra. Aber es gibt andere Bandenspektra, in denen es nicht ausreicht.

In vielen Banden ist ein Intensitätswechsel beobachtet, derart, daß die aufeinanderfolgenden Linien einer Rotationsbande abwechselnd stark und schwach sind, in anderen Banden fällt jede zweite Linie überhaupt

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925. Die genauere Durchführung der Theorie der Bandenspektren auf Grund der Quantenmechanik verdankt man den Arbeiten von: L. Mensing, ZS. f. Phys. **36**, 814, 1926; O. Halpern, ebenda **38**, 8, 1926; D. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318, 1926; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926; E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926; **81**, 281, 1926.

aus[1]). Dieses empirische Faktum hat bekanntlich zur Darstellung der Terme dieser Banden mit den berüchtigten Viertelsquantenzahlen Anlaß gegeben. So gut sich eine solche Darstellung zur Ordnung des empirischen Materials eignen mag[2]), sie widerspricht dem Korrespondenzprinzip, da sie Änderungen einer Rotationsquantenzahl $p \to p \pm \frac{1}{2}$ zuläßt. Diese anomalen Banden sind nur beobachtet worden bei zweiatomigen Molekülen mit gleichen Kernen[3]). Daher liegt es nahe, den Intensitätswechsel mit einer Resonanz der Kerne in Verbindung zu bringen[4]). Es sei daher hier das Modell einer zweiatomigen Molekel mit gleichen Kernen untersucht.

Die Eigenfunktion des gesamten Molekülproblems wird sich darstellen lassen als Produkt von vier Eigenfunktionen, von denen die erste zu den Elektronenbewegungen, die zweite zur Kernschwingung, die dritte zur Translation des Molekülschwerpunktes, endlich die vierte zur Rotation der Kerne gehört. Es handelt sich nun wieder um die Einteilung der Terme in zwei Systeme, von denen das eine Eigenfunktionen entspricht, die symmetrisch in den Koordinaten der Kerne sind, das andere gehört zu Eigenfunktionen, die bei Vertauschung der Kerne das Vorzeichen wechseln. Über den ersten Faktor der genannten Eigenfunktionen, der zu den Bewegungen der Elektronen im Molekül gehört, liegt eine ausführliche Untersuchung in einer Arbeit von Hund[5]) vor. Wir übernehmen aus ihr das Resultat, daß, von Entartungen abgesehen, die „Elektronenfunktion" stets entweder symmetrisch oder antisymmetrisch in den Koordinaten der Kerne ist. Die Eigenfunktion der Oszillationen ist, da man als einzige Variable, von der sie abhängt, den Abstand der Kerne wählen kann, sicher symmetrisch in den Koordinaten der Kerne. Ebenso ist die Eigenfunktion, die der Translation des Molekelschwerpunktes ent-

---

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924; ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924; **32**, 823, 1925; G. Dieke, ebenda **31**, 326, 1925; **33**, 161, 1925.

[2]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

[3]) Schon R. Mecke, ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925 und J. C. Slater, Nature **117**, 555, 1926 haben angenommen, daß der Intensitätswechsel mit der Symmetrie in den Kernen zusammenhinge. Sowohl die Überlegung Meckes, wie die Slaters ist aber von der hier versuchten in wesentlichen Punkten verschieden. Die Untersuchung Slaters stimmt mit der unseren hinsichtlich der korrespondenzmäßigen Zusammenhänge überein.

[4]) Vgl. auch die Untersuchung von J. H. van Vleck, Phys. Rev. **28**, 980, 1926.

[5]) F. Hund, ZS. f. Phys. (im Erscheinen). Für die Möglichkeit, diese Arbeit vor der Publikation zu studieren und für manche Diskussionen des oben gestellten Problems bin ich Herrn Hund zu Dank verpflichtet.

spricht, sicher symmetrisch in den Kernkoordinaten. Als die unabhängige Variable, von der die Eigenfunktion der Rotation des Moleküls abhängt, wählen wir den Winkel w um die Achse des Rotationsimpulses p der Kerne, d. h. den Winkel, den die Kernverbindungslinie mit der Knotenlinie — hier irgend einer festen Geraden in der Ebene, in der das Molekül rotiert — einschließt. Der Drehimpuls p ist ganzzahlig, die Energie wird aber proportional $(p + \frac{1}{2})^2$ bis auf eine additive Konstante. Die Eigenfunktion, die zu einem bestimmten Wert p der Rotationsquantenzahl gehört, heißt dann (nicht normiert)

$$e^{ipw}. \tag{37}$$

Vertauschung der Kerne bedeutet Änderung von w um π. Also sind alle Rotationsfunktionen (37) mit geradzahligem p symmetrisch, alle mit ungeradzahligem p antisymmetrisch in den Koordinaten der Kerne. Diese Betrachtung ließe sich natürlich auch mit Schrödingerschen Eigenfunktionen, d. h. z. B. mit den gewöhnlichen Polarwinkeln ϑ, φ durchführen; die Rechnungen werden dann ein wenig komplizierter. Schließlich erhalten wir folgende Einteilung in nicht kombinierende Termsysteme:

A. Symmetrisches System	B. Antisymmetrisches System
Symmetrische Elektronenfunktion und $p = 0, 2, 4 \ldots$ Antisymmetrische Elektronenfunktion und $p = 1, 3, 5 \ldots$	Symmetrische Elektronenfunktion und $p = 1, 3, 5 \ldots$ Antisymmetrische Elektronenfunktion und $p = 0, 2, 4 \ldots$

Diese Einleitung entspricht der Einteilung der Heliumterme in ein Para- und ein Orthosystem.

Die durch Kombination dieser Terme entstehenden Banden unterscheiden sich zunächst durch folgenden Punkt wesentlich von den üblichen Bandenspektra. Es gibt bei einem bestimmten Elektronensprung entweder nur einen Nullzweig ($p \to p$) oder nur P- und Q-Zweig ($p \to p \pm 1$). Das erste ist der Fall, wenn der Elektronensprung zwischen zwei Elektronentermen gleicher Art (symmetrisch $\longleftrightarrow$ symmetrisch bzw. antisymmetrisch $\longleftrightarrow$ antisymmetrisch) stattfindet, das zweite, wenn er zwischen zwei Elektronentermen ungleicher Art (symmetrisch $\longleftrightarrow$ antisymmetrisch) stattfindet.

Für die weitere Diskussion sind verschiedene Fälle zu unterscheiden. Zunächst sei angenommen, daß die Kerne kugelsymmetrisch seien, d. h. außer den hier betrachteten Freiheitsgraden keine weiteren Freiheitsgrade, wie etwa eine Eigenrotation, besitzen. Dann kombinieren die oben

aufgeschriebenen beiden Systeme in keiner Weise, und man wird in Analogie zur Statistik der Elektronen und der Lichtquanten annehmen müssen, daß nur das eine der beiden Termsysteme in der Natur vorhanden ist. Man wird in erster Linie an das antisymmetrische System B denken, um die Analogie der Statistik der Protonen zur Elektronenstatistik vollständig zu machen. Man kann dessen aber nicht sicher sein, und es kommt für die folgenden Überlegungen nicht darauf an, welches System ausgewählt wird. Wenn nur eines der beiden Systeme vorhanden ist, so entstehen bei Kombination der Terme Rotationsbanden, bei denen immer jede zweite Linie ausfällt. Wenn z. B. das antisymmetrische System die endgültige Lösung gibt, so gehört zu einem Übergang von symmetrischer zu symmetrischer Elektronenfunktion nur ein Nullzweig mit den Übergängen ... $5 \to 5$, $3 \to 3$, $1 \to 1$. Ähnliches ist beobachtet in den Banden von Helium und Sauerstoff, und es scheint befriedigend, daß die Kerne von Helium (Atomgewicht 4) und Sauerstoff (Atomgewicht 16), als besonders stabile, „abgeschlossene" Gebilde keine Eigenrotation besitzen. Der Ausschluß der einen der beiden Lösungen, d. h. die Reduktion der statistischen Gewichte um den Faktor 2 spielt bekanntlich auch in der statistischen Ableitung der chemischen Konstanten zweiatomiger Moleküle eine Rolle.

Nehmen wir als zweiten Fall an, daß die beiden Kerne des betrachteten Moleküls eine Eigenrotation, etwa wie die Elektronen, von der Größe $s = \frac{1}{2}$ besitzen, und nehmen wir an, daß etwa das antisymmetrische System als endgültige Lösung in Betracht kommt. Dann ist das oben angegebene Termschema dem Termschema des Heliumatoms vollkommen analog [1]). Beide Systeme A und B (Ortho- und Parasystem) werden vorkommen; sie zeigen ganz schwache Interkombinationen. Im einen (A) stehen die Kernmagnete antiparallel, im andern (B) stehen sie parallel. Alle Terme des Systems (B) haben deshalb das statistische Gewicht 3, die des Systems (A) haben das Gewicht 1. In einer bestimmten Bande — etwa dem Nullzweig, der zu einem Übergang: symm. $\longleftrightarrow$ symm. Elektronenfunktion gehört — werden also alle Linien auftreten; die Linien ... $5 \to 5$, $3 \to 3$, $1 \to 1$ werden aber dreimal so intensiv sein (von der übrigen Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur usw. abgesehen), wie die Linien ... $4 \to 4$, $2 \to 2$, $0 \to 0$. Wenn der Drehimpuls s größer als $\frac{1}{2}$ ist, so nähert sich das Verhältnis der statistischen Gewichte der beiden Termsysteme mehr der Einheit.

---

[1]) Den Hinweis hierauf verdanke ich Herrn F. Hund.

Solche Fälle von Intensitätswechsel scheinen empirisch bei N_2^+, vielleicht auch bei H_2 [1]) verwirklicht. Es scheint befriedigend, daß der Stickstoffkern (3 Heliumkerne + 2 Wasserstoffkerne + 1 Elektron) und der Wasserstoffkern selbst Eigenrotationen besitzen.

Eine etwas andere Art von Intensitätswechsel wird eintreten, wenn zwar den Kernen keine weiteren Freiheitsgrade mehr zukommen, wenn aber verschiedene Isotope, d. h. verschiedene Arten Kerne gleicher Ladung vorhanden sind. Dann werden alle die Moleküle, bei denen die beiden Kerne verschieden sind, gewöhnliche Bandenspektra aussenden, alle anderen Moleküle werden Banden der oben geschilderten Art aussenden, bei denen jede zweite Linie ausfällt. Der im ganzen beobachtete Intensitätswechsel hängt dann vom Mischungsverhältnis der Isotopen ab. Ein solcher Fall scheint experimentell nicht gefunden zu sein.

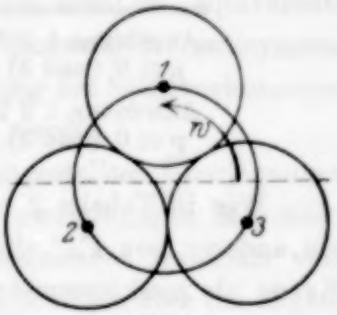


Fig. 1.

Die hier durchgeführten Überlegungen können nach den Methoden von II § 2 leicht auf den Fall mehratomiger Molekeln mit gleichen Kernen erweitert werden. Eine solche Untersuchung hat zwar wegen der Unübersichtlichkeit des experimentellen Materials einstweilen nur theoretisches Interesse. Aber da bei den Molekülen den in II § 2 angewandten Substitutionsgruppen eine mehr anschauliche und konkrete Bedeutung zukommt, sei ein spezielles Beispiel hier durchgeführt.

Wir denken an ein dreiatomiges Molekül, bestehend aus drei gleichen Atomen, die in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet sind (Fig. 1). Ferner betrachten wir der Einfachheit halber nur Eigenfunktionen der Elektronen, die symmetrisch in den Kernen sind.

Die Eigenfunktionen der Translation und der Oszillationen sind stets symmetrisch in den Kernen; wir betrachten zunächst nur die Rotationen in der Molekülebene. Deren Impuls sei p und die zugehörige Eigenfunktion ist wieder e^{ipw}, wenn w, wie oben, den Winkel um die Achse von p bedeutet. Es muß nun nach II § 2 drei nicht kombinierende Termsysteme Γ_1, Γ_ε, Γ_{ε^2} $\left(\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}}\right)$ geben, die die Eigenschaft haben, daß ihre Eigenfunktionen sich mit 1 bzw. ε bzw. ε^2 multiplizieren, wenn auf diese Eigenfunktionen die Substitution S (1 2 3) angewendet wird.

[1]) G. Dieke, Versl. Amsterdam **33**, 390, 1924.

Die zyklische Substitution (1 2 3) bedeutet nun eben eine Drehung des Moleküls um $\frac{2\pi}{3}$, also eine Zunahme von w um $\frac{2\pi}{3}$. Ferner gibt es Zustände des Moleküls, bei denen die Reihenfolge der Atome auf dem Kreis der Fig. 1 nicht 1 2 3, sondern 1 3 2 ist. Die Substitution (1 2 3) bedeutet hier eine Drehung um $\frac{4\pi}{3}$. Auch die Bandenterme dieser Anordnung lassen sich in die drei Systeme Γ_1, Γ_2, Γ_{2^2} einteilen und wir erhalten schließlich in vollkommener Analogie zu (22):

Γ_1	Γ_2	Γ_{2^2}
Anordnung 1 2 3 $p \equiv 0 \pmod 3$	Anordnung 1 2 3 $p \equiv 1 \pmod 3$	Anordnung 1 2 3 $p \equiv 2 \pmod 3$
Anordnung 1 3 2 $p \equiv 0 \pmod 3$	Anordnung 1 3 2 $p \equiv 2 \pmod 3$	Anordnung 1 3 2 $p \equiv 1 \pmod 3$

(38)

Wie in Tabelle 2 hat je ein Term von Γ_2 die gleiche Energie, wie ein anderer von Γ_{2^2}; die Energie [1]) ist hier proportional p^2. Wenn die Kerne als punktsymmetrisch angenommen werden und die symmetrische bzw. antisymmetrische Lösung allein übrig bleibt, so bleibt nur je ein Term des Systems Γ_1 und wir erhalten Rotationsbanden, bei denen nur jede dritte Linie wirklich vorkommt, die zwei dazwischen liegenden Linien fallen immer aus. Bei Annahme weiterer Freiheitsgrade für die Kerne tritt ein entsprechender Intensitätswechsel ein.

An diesen Überlegungen ändert sich nichts Wesentliches, wenn die allgemeinste Rotationsbewegung der dreiatomigen Dreiecksmolekel betrachtet wird. Der Winkel w bleibt eine zyklische Koordinate und p bleibt konstant. Es kommt eine andere Rotationsquantenzahl hinzu, die dem gesamten Drehimpuls der Molekel entspricht; die Banden, zu denen sie Anlaß gibt, überlagern sich den oben betrachteten ohne Störung.

Wir haben in den vorhergehenden Rechnungen stets von einer Resonanz der Kerne gesprochen; dies ist berechtigt um der Analogie zu den Betrachtungen von II § 2 willen. Aber auch hier darf man beim Wort Resonanz nicht an eine komplizierte Schwebungsbewegung denken; allerdings beschreiben die Kerne gleiche Bahnen (in verschiedener Phase) und tauschen mit einer gewissen Schwebungsfrequenz den Platz. Aber sie tun dies eben ganz einfach auf Grund der Rotation und die Schwebungsfrequenz ist die Umlaufszahl. Diese Überlegung gibt auch die einfache

[1]) Vgl. D. Dennison, l. c.

Aufklärung eines Paradoxons, das beim Verständnis der Termeinteilung Schwierigkeiten machen könnte. Es scheint zunächst merkwürdig, daß auch (bei punktsymmetrischen Kernen) innerhalb des antisymmetrischen Systems, bei dem keine „äquivalenten Bahnen" der Kerne vorkommen können, einfache Rotationen möglich sind, bei denen doch anschaulich die Kerne sicher in „äquivalenten" Bahnen umlaufen. Die Lösung dieser Schwierigkeit liegt darin, daß ja der Ausdruck „äquivalente Bahnen" oben nur für den Grenzfall verschwindender Wechselwirkung definiert war. Bindet man die Kerne durch eine Zusatzkraft an einen festen Punkt und löst adiabatisch die Wechselwirkung, so gehen die Rotationsbewegungen mit antisymmetrischer Eigenfunktion sicher nicht in „äquivalente Bewegungen" der beiden Kerne über. — Die Auswahl des antisymmetrischen Systems kann eben hier durch die Forderung des Nichtvorkommens äquivalenter Bahnen nicht ungezwungen ersetzt werden.

Empirisches Material zur Prüfung der hier angestellten Überlegungen findet sich bis jetzt nur bei den Banden der zweiatomigen Moleküle. Man wird von einer Durchforschung dieses empirischen Materials vom Gesichtspunkt der Kernresonanz aus wichtige Aufschlüsse über die Eigenschaften der Kerne erhoffen dürfen.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik.

Zur Quantentheorie kontinuierlicher Spektren[1]).

Von **J. R. Oppenheimer** in Göttingen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Die Normierung der Eigenfunktionen der Systeme mit Streckenspektren wird allgemein behandelt. Die Theorie wird auf das Wasserstoffatom, die kontinuierlichen Röntgenabsorptionskoeffizienten, die Polarisation und Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung, und die Geschwindigkeits- und Richtungsverteilung der Photoelektronen angewandt. Es ergeben sich die Comptonschen und die Kramersschen Formeln.

I. Allgemeine Theorie.

1. Einleitung. Nach Schrödinger kann man die beobachtbaren Eigenschaften eines dynamischen Systems aus der Gesamtheit der Lösungen ψ einer Differentialgleichung ableiten. Falls man es — wie wir im folgenden voraussetzen werden — mit konservativen, in den Variablen x_k separierbaren Systemen zu tun hat, findet man bekanntlich

$$\psi = \Pi_k \psi_k(x_k \lambda_j) \exp\left(\frac{2\pi i}{h} E t\right), \tag{1}$$

wo die ψ_k Gleichungen des Typus

$$\frac{1}{\varrho(x_k)} \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\varrho \frac{\partial \psi_k}{\partial x_k}\right) + [\lambda_k + f_k(x_k \lambda_k)]\psi_k = 0 \tag{2}$$

genügen, und wo die Energie $E = E(\lambda_1, \lambda_2 \ldots)$ ist. Für spektroskopische[2]) Probleme hat man ferner die Konstanten λ_k so zu wählen, daß die ψ_k in jedem physikalisch zulässigen Punkte $(x_1, x_2 \ldots x_n)$ beschränkt, eindeutig, und zweimal stetig differentiierbar sind. Die Gesamtheit der so entstehenden λ-Werte ist das Eigenwertspektrum des Systems und besteht im allgemeinen aus diskreten Punkten, ihren Häufungsstellen und kontinuierlichen Strecken des λ-Raumes. Wir werden die zu einem Punkte dieses Raumes gehörige Bewegung demgemäß periodisch, singulär und aperiodisch nennen. Dieses stimmt nach (1) mit dem klassischen Kriterium einer periodischen Bewegung, daß sie durch eine (mehrfache) Fouriersche Reihe dargestellt werden kann, abgesehen von trivialen Ausnahmen überein.

Nach der Bornschen Auffassung muß man $|\psi(x_k)^2|$ als eine Wahrscheinlichkeitsdichte der Koordinate x_k ansehen. Da klassisch nur eine

[1]) Gekürzte Göttinger Dissertation.

[2]) Für kinematische Probleme muß man allgemeinere Lösungen behandeln.

periodische Bewegung innerhalb eines begrenzten Teiles des Koordinatenraumes vor sich geht, könnte man auch hier erwarten, daß nur die zu einer periodischen Bewegung gehörigen ψ quadratisch integrierbar sein müßten, daß also alle Integrale

$$\int \psi_k \psi_k \varrho_k \, d x_k$$

über das Grundgebiet existieren würden. Daß das nicht der Fall ist, erkennt man an einem einfachen Beispiel. Nimmt man für die potentielle Energie etwa $\left[exp \frac{-1}{r^6 + a^6}\right]$, so sieht man, daß die Wellengleichung für jeden Energiewert zwischen 0 und $+1$ quadratisch integrierbare Lösungen hat. Falls aber die zu einer ihrer Natur nach unbegrenzten Koordinate gehörige Differentialgleichung (2) eine und nur eine singuläre Stelle im Endlichen besitzt, so ist ψ dann und nur dann quadratisch integrierbar, wenn die entsprechende Bewegung periodisch ist[1]). Da jedes Teilchen eine singuläre Stelle und eine prinzipiell unbeschränkte Koordinate in die Differentialgleichung einführt, könnte man vermuten, daß dieser Satz für alle echten physikalischen Probleme gilt.

2. Die Eigendifferentiale. Wegen der Selbstadjungiertheit der Gleichungen (2) sind die sämtlichen ψ zueinander orthogonal. Bekanntlich[2]) müssen die periodischen Lösungen auf eins normiert werden, um die Heisenbergschen Matrizen zu liefern. Dieses können wir nach der Bornschen Auffassung als eine Wahrscheinlichkeitsaussage deuten: Die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß ein System gleichzeitig in zwei Quantenzuständen existiert, ist Null; das Gewicht jedes Quantenzustandes ist eins. Für die aperiodischen Bewegungen versagt einerseits wegen der Nichtintegrabilität der entsprechenden ψ die Schrödingersche Normierung; andererseits hat jetzt die zweite Wahrscheinlichkeitsaussage über das Gewicht keinen Sinn.

Das mathematische Problem der Normierung kontinuierlicher Spektren ist von Hellinger[3]) für die quadratischen Formen, von Weyl[4]) für Sturm-Liouvillesche Gleichungen gelöst worden. Und zwar findet man

---

[1]) Der Beweis beruht darauf, daß man im Unendlichen entweder zwei beschränkte, nicht integrierbare Lösungen oder eine unbeschränkte und eine integrierbare hat, die nur für gewisse λ-Werte mit dem an der anderen singulären Stelle analytischen Integral übereinstimmt.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

[3]) E. Hellinger, Crelles Journ. **136**, 1, 1910.

[4]) H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220, 1910.

nicht, daß es ein eindeutiges Normierungsverfahren gibt, sondern daß für jede stetige Funktion $f(\lambda)$ die Bedingung [1])

$$\lim_{\Delta f \to 0} 1/\Delta f \int \varrho \, dx \, \Delta_1 \Theta \, \Delta_2 \Theta = \delta_{12}$$

$$\Delta_1 \Theta = \int_{f_1}^{f_1 + \Delta f} \psi \, df(\lambda); \quad \Delta_2 \Theta = \int_{f_2}^{f_2 + \Delta f} \psi \, df(\lambda) \tag{3}$$

eine durchführbare Normierung der ψ liefert. Dabei ist $\delta_{12} = 0{,}1$, je nachdem die Intervalle f_1, $f_1 + \Delta f$ und f_2, $f_2 + \Delta f$ aus- oder ineinanderliegen. Man kann offenbar durch eine geeignete Wahl von $f(\lambda)$ die von ψ abgeleiteten Matrizen mit einer willkürlichen Funktion von λ multiplizieren. Das physikalische Problem ist die Bestimmung von f.

3. Das normierende Differential [2]). Für diesen Zweck betrachten wir zunächst eine Differentialgleichung (2) mit Punkt- und Streckenspektrum. Das Ergebnis für f wird dann allgemein gelten. Wir fassen zwei, der Eigenfunktion $\psi(\lambda_1)$ und dem Eigendifferential [3]) $\Delta\Theta(\lambda_2)$ entsprechende Anfangszustände ins Auge und berechnen nach einer von Dirac [4]) angegebenen Methode die von einer Lichtwelle erzeugten Über-

---

[1]) Dabei ist (3) gerade die Bedingung, daß die durch

$$F(x)\,\psi(\lambda, x) = \int F(\lambda, \lambda')\, d\,\Theta(\lambda') \tag{3a}$$

definierten kontinuierlichen Matrixkomponenten einer Funktion $F(x)$ durch

$$F(\lambda, \lambda') = \int \varrho \, dx \, F(x)\, \psi(x, \lambda)\, \psi^*(x, \lambda')$$

gegeben seien. Denn aus (3a) folgt

$$\int F(x)\, \psi(\lambda, x)\, \psi^*(\lambda', x)\, \varrho \, dx = \int \varrho \, dx \, \psi^*(\lambda', x) \int F(\lambda, \lambda'')\, d\,\Theta(\lambda'').$$

[2]) Die Überlegungen dieses Abschnittes können etwas vereinfacht werden, indem man das Integral des Quadrats der gestörten Eigendifferentiale statt das Quadrat der Koeffizienten dieser Eigendifferentiale als Übergangswahrscheinlichkeiten nimmt. Man erhält dann statt (5)

$$\frac{2\pi}{c\,h^2\,\nu^3}\, I_\nu\, |\dot{M}(\lambda_1 \lambda_2)|^2\, \Delta f.$$

Man kann ferner zeigen, daß alle Übergangswahrscheinlichkeiten gegenüber Transformationen von f invariant sind und daß für alle f das Gleichgewichtsprinzip seine Gültigkeit behält. Unsere Wahl von f entsteht dadurch, daß man verlangte, daß das Quadrat der Matrixkomponenten selber für die Absorptionskoeffizienten maßgebend sein sollten. Sie hat außerdem noch die Eigenschaft, daß nur für sie das statistische Gewicht einer Strecke durch das Integral des Quadrats der Eigendifferentiale gegeben ist. (Anm. bei der Korrektur.)

[3]) Die $\Delta\Theta(\lambda)$ sind im Grenzfall wegen der Vertauschbarkeit der Folge der Integration nach λ und der Differentiation nach x Lösungen der Differentialgleichungen.

[4]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

gangswahrscheinlichkeiten $\lambda_1 \to \Delta\lambda_2$, $\Delta\lambda_2 \to \lambda_1$. Wir berechnen dann nach Born[1]) die Gewichte der zwei Anfangszustände — für $\Delta\Theta$ natürlich in einem etwas erweiterten Sinne —, und sodann quasiklassisch die Gewichte der Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht. Hieraus erhalten wir, wegen der Unabhängigkeit[2]) dieser Wahrscheinlichkeiten, die Übergangswahrscheinlichkeit für das Gleichgewicht. Endlich verlangen wir, daß diese einander gleich sein sollen, und erhalten eine Bedingung für f.

Wir schreiben die Gleichung (2) in der Form

$$\partial^2/\partial x^2\,(\sqrt{\varrho}\,\psi) + [\lambda + X'(x)]\sqrt{\varrho}\,\psi = 0.$$

Da diese Gleichung Punkt- und Streckenspektrum besitzt, muß X' (4) asymptotisch einem begrenzten Wert zustreben, den wir offenbar gleich Null setzen können[3]):

$$\lim_{x\to\infty} X' = 0.$$

Wir berechnen jetzt die Störung, die eine polarisierte Lichtwelle (mit elektromagnetischem Potential $\mathfrak{A}$) in den Systemen a) $\psi(\lambda_1)$ und b) $\Delta\Theta(\lambda_2)$ erzeugt. Sei $M(x)$ die Komponente des elektrischen Moments des Systems parallel $\mathfrak{A}$. M hängt auch von den anderen Koordinaten x_k ab; wir können aber hier diese Abhängigkeit vernachlässigen, da es sich nur um Änderungen in einem bestimmten λ_k handelt. Die Störungsfunktion in der Schrödingerschen Gleichung ist dann $\frac{\mathfrak{A}\dot{M}}{c}$. Wenn wir jetzt in dieser gestörten Gleichung mit dem Ansatz

$$\Sigma\,\alpha(\lambda)\,\psi(\lambda) + \int \alpha(\lambda)\,d\Theta(\lambda)$$

eingehen, so erhalten wir nach der Diracschen Methode eine Differentialgleichung für $\alpha(\lambda)$

$$\frac{ihc}{2\pi}\dot{\alpha}(\lambda) = \Sigma_{\lambda'}\alpha(\lambda')\,\dot{M}(\lambda\lambda')\,\mathfrak{A}\,exp\left\{\frac{2\pi i}{h}(E_\lambda - E_{\lambda'})t\right\}$$

$$+ \int \alpha(\lambda')\,\dot{M}(\lambda\lambda')\,\mathfrak{A}\,exp\left\{\frac{2\pi i}{h}(E_\lambda - E_{\lambda'})t\right\} df(\lambda')$$

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.

[2]) P. A. M. Dirac (l. c.); Born (l. c.).

[3]) Der Fall, daß X' keinem Grenzwert zustrebt, sondern oszilliert, bietet keine besonderen Schwierigkeiten; nur müssen überall Integrale $X = \int X'dx$ durch ihre Mittelwerte ersetzt werden. Dieser Fall kommt z. B. beim Comptoneffekt vor. Unsere Normierung gilt auch da (W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926).

Setzen wir jetzt die Anfangswerte von α ein, integrieren, setzen die so erhaltenen α-Werte wieder ein, integrieren wieder, und vernachlässigen wir endlich die von den Phasen abhängigen Terme, so erhalten wir für die Zeit T

a) $$|\alpha(\lambda_2)^2|_T = \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} |M(\lambda_2 \lambda_1)^2| \left| \int \Re \, exp \left\{ \frac{2\pi}{h} (E_{\lambda_1} - E_{\lambda_2}) t \right\} dt \right|^2$$

b) $$|\alpha(\lambda_1)^2|_T = |\alpha(\lambda_2)^2|_T \Delta f^2.$$

Wir bemerken jetzt, daß die Strahlungsdichte pro Frequenzeinheit

$$I_\nu = \frac{2\pi\nu^2}{c} \left| \int_0^T \Re \, e^{2\pi i \nu t} dt \right|^2$$

ist. Die Anzahl der in a) von λ_1 nach λ_2 bis $\lambda_2 + \Delta\lambda$ übergehenden Systeme ist

$$\frac{2\pi}{c h^2 \nu^2} |\dot{M}(\lambda_1 \lambda_2)|^2 I_\nu \Delta\left(\frac{E_2}{h}\right); \quad \nu = \frac{1}{h}(E_{\lambda_2} - E_{\lambda_1}). \tag{5}$$

Die Anzahl der in b) von λ_2 bis $\lambda_2 + \Delta\lambda$ nach λ_1 übergehenden ist

$$\frac{2\pi}{c h^2 \nu^2} I_\nu |\dot{M}(\lambda_1 \lambda_2)^2| \Delta f^2. \tag{6}$$

Wir gehen jetzt zur Berechnung der Gewichte des Anfangszustandes über. Nach dem oben Gesagten ist das für den Fall a) gleich der Einheit. Um das Gewicht eines zu einer aperiodischen Bewegung gehörigen λ-Intervalls zu definieren, verfahren wir folgendermaßen: Wir betrachten im Koordinatenraum $(x_1, x_2 \ldots x_n)$ des Systems eine unendlich ferne Fläche $x = \text{const}$. Als Gewicht einer Strecke $\Delta\lambda$ nehmen wir die in der Zeiteinheit durch diese Fläche strömende und $\Delta\lambda$ entsprechende Wahrscheinlichkeit. Diese erhalten wir aus einer Anwendung des Greenschen Satzes auf die Schrödingersche Differentialgleichung; die Gesamtwahrscheinlichkeitsänderung in einem abgeschlossenen Bereiche des Raumes ist durch ein Flächenintegral über die begrenzende Fläche gegeben[1]):

$$\frac{d}{dt} \int |\psi\mathfrak{r}^2| \, d\tau = \int \frac{h}{2\pi\mu} \Im (\psi\mathfrak{r} \nabla \psi\mathfrak{r}^*)_n \, d\tau'.$$

Der durch unsere Fläche strömende Teil ist wegen der Normierung[2]) der

$$\Sigma_\infty = \lim_{x \to \infty} \frac{h\varrho}{2\pi\mu g^2} \Im [\psi\mathfrak{r}(x) \psi\mathfrak{r}'(x)^*]^3). \tag{7}$$

---

[1]) μ ist hier eine Masse; für das Einkörperproblem die Masse des Teilchens. $\Im$ bedeutet „imaginärer Teil".

[2]) Falls mehrere λ_u kontinuierlich sind, so hat man die Integrale durch Mittelwerte zu ersetzen.

[3]) Dabei ist das Längenelement in der x-Richtung durch $ds = g\,dx$ gegeben. Nach Gleichung (2) hängt g nicht von x ab.

Für $\Psi = \Delta\Theta(\lambda_2)\, e^{\frac{2\pi i t}{h}}$ können wir dies mit der Gleichung (4) und der Bedingung (3) berechnen. Sei $u(x)$ eine Lösung von (4) und $\xi(\lambda)$ ein normierender Faktor, dann wird [1])

$$\varrho^{1/2}\Delta\Theta = \int_{f(\lambda_2)}^{f(\lambda_2+\Delta\lambda)} \xi(\lambda)\, u(x,\lambda)\, df(\lambda); \quad \Sigma_\infty = \frac{h}{2\pi\mu}\, \Im[u(x)\, u'(x)^*]\, \xi^2\, [\Delta f(\lambda)]^2.$$

Die allgemeine asymptotische Lösung der Gleichung lautet

$$u \to K e^{i\sqrt{\lambda}[x + X/\lambda + \gamma(\lambda)]}, \tag{8}$$

wo K und γ stetige, mit λ langsam veränderliche Funktionen sind. Hieraus bilden [2]) wir den Integranden des Integrals in (3)

$$\xi\, \varrho^{1/2}\, u^*\, \Delta\Theta \to \frac{4}{x}\, f'\, K^2\, \xi^2\, \lambda^{1/2} \sin\left\{\left(\frac{x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{X}{\sqrt{\lambda^3}}\right)\Delta\lambda\right\}.$$

Die Bedingung (3) lautet also

$$\lim_{\Delta\lambda\to 0} \lim_{A\to\infty} \int_0^A 4\, K^2\, \xi^2\, \lambda^{1/2} f' \sin\left\{\left(\frac{x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{X}{\sqrt{\lambda^3}}\right)\Delta\lambda\right\} \frac{dx}{x} = 1. \tag{9}$$

Das wird [3])

$$4\pi K^2\, \xi^2\, \lambda^{1/2} f'.$$

Andererseits ergibt (8)

$$\lim_{x\to\infty} \Im\left(u(x)\, u'(x)^*\right) = \lambda^{1/2} K^2,$$

also wird

$$\lim_{x\to\infty} \xi^2\, \Im\left(u(x)\, u'(x)^*\right) = {}^1/_4\, \pi f'. \tag{10}$$

Das für das System b) berechnete „Gewicht" der Strecke $\Delta\lambda$ wird also

$$\Sigma_\infty = \frac{h}{8\pi^2\mu} \frac{[\Delta f(\lambda_2)]^2}{f'(\lambda_2)}. \tag{11}$$

Wir müssen jetzt das Verhältnis der statistischen Gewichte der Strecke $\Delta\lambda$ und des Wertes λ_1 nach der klassischen Quantentheorie berechnen. Elementare statistische Betrachtungen [4]) zeigen, daß es ΔE_2 selbst proportional sein muß; aber wir kommen mit diesem Ergebnis nicht aus, da es uns zum Beispiel nicht das Intensitätsverhältnis des

[1]) Wegen der oben erwähnten Vertauschbarkeit der Folge der Integration nach λ und der Differentiation nach x.

[2]) Man kann den asymptotischen Wert überall gebrauchen, weil das Integral zwischen allen endlichen Grenzen beim Grenzübergang verschwindet.

[3]) Man führe $y = \left(\frac{x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{x}{\sqrt{\lambda^3}}\right)\Delta\lambda$ als neue Integrationsvariable ein. Siehe F. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 492, 1926.

[4]) Siehe hierzu J. R. Oppenheimer, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 422, 1926.

kontinuierlichen und Linienspektrums ergeben würde. Wir stellen also diese rein kinematische Frage: Im Mittel sitzt in jedem diskreten Quantenzustand ein Teilchen; wieviele Teilchen mit λ-Werten zwischen λ_2 und $\lambda_2 + \Delta\lambda$ schreiten dann im Mittel in der Zeiteinheit über eine unendlich ferne Grenze hinein? Dabei sind alle anderen Quantenkonstanten festzuhalten. Denken wir uns einen aus der zu λ gehörigen Wirkungsvariablen $J = J(\lambda)$ und der kanonischen Winkelvariablen w bestehenden Phasenraum, so lautet die Antwort offenbar: die durch h geteilte in der Zeiteinheit von den Teilchen zurückgelegte Fläche dieses Raumes: $\dot{w} J'(\lambda) \Delta\lambda$. Aus der Gleichung (4) sehen wir ferner, daß x asymptotisch nur von w abhängt; daher treten alle diese Teilchen tatsächlich über die $x = \text{const}$-Fläche im Koordinatenraum herüber. Da auch quantenmechanisch in diesem Falle

$$\dot{w} = \frac{\partial E}{\partial J}$$

ist, erhalten wir für das oben definierte statistische Gewicht der Strecke $\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda$

$$\frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial J} \frac{\partial J}{\partial \lambda} \Delta\lambda = \frac{1}{h} \Delta E_2. \tag{12}$$

Wir dividieren jetzt (6) durch (11), multiplizieren den Quotienten dann mit (12). Dieses ergibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Intervall $\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda$ nach λ_1 in einem Gleichgewichtssystem, und muß daher (5) gleich sein. Wir erhalten also

$$\left.\begin{aligned} \Delta\left(\frac{E_2}{h}\right) &= \frac{8\pi^2 \mu g^2}{h^2 f'} \Delta E_2, \\ \frac{df}{d\lambda} &= \frac{h}{8\pi^2 \mu g^2}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß dieses Ergebnis auch im allgemeinen gilt. Nur wenn X' asymptotisch positiv unendlich wird, und wenn es asymptotisch wesentlich von einem anderen kontinuierlich veränderlichen λ abhängt, müßte man das statistische Argument etwas ändern. Dieser Fall wird wohl in physikalischen Problemen nie vorkommen.

Die Eigendifferentiale sind also

$$\Delta\Theta(\lambda) = \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} \frac{h}{8\pi^2 \mu g^2} \psi \, d\lambda.$$

Damit ist die Normierung durchgeführt.

Zum Schluß bemerken wir: Falls man, wie in den üblichen Problemen

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{h^3}{8\pi^3 \mu g^2}$$

hat, so hat df die Dimensionen einer Frequenz. Die Quadrate der photoelektrischen Matrixkomponenten unterscheiden sich dann durch einen Zeitfaktor von den periodischen, wie es auch sein sollte[1]). Und die Zahl der in der Strecke $\Delta\lambda$ (pro Zeiteinheit) eintretenden Teilchen ist nun im Gleichgewicht gerade

$$\frac{h}{2\pi\mu}\varrho\,\Im(\psi\psi'^*)\Delta f = \int \Delta\Theta^2 \varrho\, dx,$$

wenn hier ψ nach (10) normiert ist.

II. Anwendung auf das Zweikörperproblem.

1. Die Lösung der Differentialgleichung[2]). Die Berechnung der Eigenfunktionen führen wir in zwei Schritten durch. Wir finden erstens die beschränkten, eindeutigen, zweimal stetig differentierbaren Lösungen unserer Gleichung. Eine solche Lösung bezeichnen wir mit u, den entsprechenden normierenden Faktor mit ξ, und schreiben $\psi = \xi u$. Wir werden auch immer die Argumente und Parameter von ψ, ξ und u unterdrücken, wenn der Sinn sonst klar ist.

Wir nehmen als Modellsystem einen schweren Kern der Masse M, der ein Elektron mit dem Potential $-\frac{Z\varepsilon^2}{R} - \frac{b}{R^2}$ anzieht. Dabei ist R der Elektronenabstand, $Z\varepsilon$ die „Kernladung", $-\varepsilon$ die Elektronenladung, und b eine kleine Konstante, die für das Wasserstoffatom verschwindet, für K-Elektronen in schweren Atomen einen roh berechenbaren Wert annimmt. Nach der üblichen Abspaltung der Schwerpunktsbewegung und Separation der übrigen Gleichung in Polarkoordinaten erhalten wir zunächst

$$u''(\varphi) + \lambda_\varphi u = 0,$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right) + \left(\lambda_\vartheta - \frac{\lambda_\varphi}{\sin^2\vartheta}\right)u = 0,$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right) + \left(\gamma^2 + \frac{\alpha}{r} - \frac{k(k+1)}{r}\right)u = 0.$$

---

[1]) Weil man klassisch für periodische Bewegungen die Ausstrahlung pro Zeiteinheit, für aperiodische für die ganze Bahn berechnet.

[2]) Die Ergebnisse dieser Abteilung sind von E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 1926, für das Molekülproblem, von J. R. Oppenheimer, Proc. Camb. Phil. Soc. (l. c.) für das hier behandelte gegeben worden.

Die Gleichungen sind alle bekannt. Das erste Ergebnis ist, daß die ϑ- und φ-Bewegungen für periodische und aperiodische Bahnen gleich sind; im besonderen muß man $\lambda_\varphi = m^2$, $\lambda_\vartheta = s^2 - \frac{1}{4}$ setzen. Das würde klassisch nicht der Fall gewesen sein, wo man die Quantenbedingung aus der Periodizität der Bewegung selbst, und nicht aus dem periodischen Charakter der Koordinaten ableitete. Bekanntlich muß man m ganzzahlig, s halbzahlig annehmen, und erhält

$$\left.\begin{aligned} u(\varphi) &= \cos m\varphi + i \sin m\varphi, \\ u(\vartheta) &= P^{(m)}_{s-1/2}(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Gleichung für $u(r)$ lautet

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right) + \left(\gamma^2 + \frac{\alpha}{r} - \frac{k(k+1)}{r^2}\right)u = 0. \tag{15}$$

Dabei ist

$$\gamma = +\sqrt{-\frac{8\pi^2}{h^2}\cdot\frac{mM}{m+M}E}, \qquad \alpha = \frac{8\pi^2 Z\varepsilon^2 mM}{h^2(m+M)},$$

und

$$k(k+1) = s^2 - \frac{8\pi^2 b\, mM}{h^2(m+M)} - \frac{1}{4}.$$

Für $b = 0$ ist k ganzzahlig. m ist die Elektronenmasse, E die Energie der Teilchen bei ruhendem gemeinsamen Schwerpunkt.

Die Funktionen

$$u = r^k \int_C e^{zr}(z-\gamma)^{k+n}(z+\gamma)^{k-n}\,dz, \tag{16}$$

wo $n = \frac{\alpha}{\gamma}$ ist, genügen (15), wenn C so gewählt ist, daß

$$\int_C \frac{\partial}{\partial z}\left[e^{zr}(z-\gamma)^{k+n+1}(z+\gamma)^{k-n+1}\right]dz = 0.$$

Wir werden mit den partikulären Lösungen zu tun haben, die aus der folgenden Wahl von C entstehen:

u_1, C_1: eine aus dem negativ Unendlichen herkommende, $+\gamma$ umkreisende, einfache Schleife,

u_2, C_2: eine ähnliche, $-\gamma$ umkreisende Schleife,

u_3, C_3: eine um $+\gamma$ und $-\gamma$ herumgelegte Doppelschleife.

Dann ist[1])

$$u_3 = (1 - e^{2\pi i(k+1+n)})\,u_1 + (1 - e^{2\pi i(k+1-n)})\,u_2. \tag{17}$$

[1]) Vgl. L. Schlesinger, Differentialgleichungen, V. W. V., Berlin 1922, Kap. VIII.

Verschwindet u_3 nicht identisch, so ist sie eine ganze Transzendente. Ist sie außerdem auch im Unendlichen beschränkt, so ist sie die gesuchte Lösung. Ist sie es nicht, so existiert in diesem Falle keine Lösung.

Setzen wir

$$u_3 = \sum_{\tau=0} \frac{r^{\tau+k}}{\tau!} \int_{C_3} (z-\gamma)^{k+n} (z+\gamma)^{k-n} z^\tau \, dz = \sum_\tau c_\tau r^{\tau+k} \quad (18)$$

in (15) ein, so erhalten wir die einfache Rekursionsformel

$$\tau(2k+\tau+1)c_\tau + \alpha c_{\tau-1} - \gamma^2 c_{\tau-2} = 0.$$

Aus dieser finden wir mit $c_{-n} = 0$

$$c_\tau = c_0 \cdot \frac{|\gamma|^\tau f(k,\sigma)}{\prod_{\nu=1}^{\tau} \nu(2k+\nu)}, \qquad \sigma = \frac{\alpha}{|\gamma|}. \quad (19)$$

Wir geben hier die ersten acht c_τ/c_0 wieder:

$$\left.\begin{aligned}
f_1 &= -\sigma, \\
f_2 &= \sigma^2 - (2\bar{k}+1), \\
f_3 &= -\sigma^3 + (6\bar{k}+5)\sigma, \\
f_4 &= \sigma^4 - (12\bar{k}+14)\sigma^2 + (12\bar{k}^2+24\bar{k}+9), \\
f_5 &= -\sigma^5 + (20\bar{k}+30)\sigma^3 - (60\bar{k}^2+160\bar{k}+89)\sigma, \\
f_6 &= \sigma^6 - (30\bar{k}+55)\sigma^4 + (180\bar{k}^2+600\bar{k}+439)\sigma^2 - (120\bar{k}^3 \\
&\qquad + 540\bar{k}^2+690\bar{k}+225), \\
f_7 &= -\sigma^7 + (40\bar{k}+91)\sigma^5 - (380\bar{k}^2+4320\bar{k}+11239)\sigma^2 \\
&\quad + (720\bar{k}^3+5300\bar{k}^2+7340\bar{k}+3429)\sigma, \\
f_8 &= \sigma^8 - (54\bar{k}+140)\sigma^6 + (800\bar{k}^2+6560\bar{k}+13934)\sigma^4 \\
&\quad - (3240\bar{k}^3+22520\bar{k}^2+42886\bar{k}+25010)\sigma^2 \\
&\quad + (1680\bar{k}^4+13440\bar{k}^3+36170\bar{k}^2+36960\bar{k}+11025).
\end{aligned}\right\} \quad (19a)$$

Dabei ist $\bar{k} = k + {}^1/_2$ gesetzt.

Andererseits finden wir durch Ausführung der Integrale in (18)

$$c_\tau = \frac{|\gamma|^{2k+\tau+1}}{\tau!} e^{i\pi(k+n)} (1 - e^{2\pi i(k+n)}) \cdot (1 - e^{2\pi i(k-n)}) \cdot Q,$$

$$Q = B(\tau+1, k+n+1) F(n-k, \tau+1, n+k+\tau+2, -1)$$
$$+ (-1)^\tau B(\tau+1, k-n+1) F(-n-k, \tau+1, k+2+\tau-n, -1). \quad (20)$$

Darin ist B das Eulersche Integral erster Gattung, F die hypergeometrische Reihe.

Eine asymptotische Entwicklung erhalten wir aus (17) und

$$\left.\begin{aligned} u_1 &\sim (1 - e^{2\pi i(k-n)})\, r^{n-1} e^{\gamma r}\, \Gamma(k+1-n)(-2\gamma)^{n+k} \\ &\quad \left(1 + \frac{(-n+k+2)(-n+k+1)}{2\gamma r} + \cdots\right), \\ u_2 &\sim (1 - e^{2\pi i(k+n)})\, r^{-n-1} e^{-\gamma r}\, \Gamma(k+1+n)(2\gamma)^{-n+k} \\ &\quad \left(1 - \frac{(n+k+2)(n+k+1)}{2\gamma r} + \cdots\right) \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Man sieht jetzt, daß auch in diesem Falle das Schrödingersche Resultat gilt: Für jedes positive E ist u_2 eine beschränkte ganze Transzendente. Für negative E muß dagegen $n - k = 1, 2, \ldots$ sein [1]), um eine solche zu liefern. Wählt man in diesem Falle C_4 als einen Kreis um den Punkt $z = -\gamma$, so wird

$$u_4 = 2\pi i \cdot (-2\gamma)^{2k+1} r^k e^{-\gamma r} \sum_{j=0}^{n-k-1} \frac{(-2\gamma r)^j}{j!} \binom{n+k}{n-k-1-j}. \quad (22)$$

2. Die Normierung der Lösungen. Die Werte von $\xi(\varphi)$, $\xi(\vartheta)$ und $\xi(r)$ für den periodischen Fall erhalten wir durch Einsetzen von (14) und (22) in $\int |\psi|^2 d\tau = 1$. Es wird

$$\xi_\varphi^{-2} = 2\pi; \qquad \text{also} \quad \xi_\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}},$$

$$\xi_\vartheta^{-2} = \frac{1}{s} \cdot \frac{(s+m-\tfrac{1}{2})!}{(s-m-\tfrac{1}{2})!}; \quad \xi_\vartheta = \sqrt{s\,\frac{(s-m-\tfrac{1}{2})!}{(s+m-\tfrac{1}{2})!}}.$$

$$\xi_r^{-2} = -4\pi^2 (2\gamma)^{2k-1} A^2(n,k); \quad \xi_r = \frac{A^{-1}(n,k)}{2\pi i (2\gamma)^{k-1/2}};$$

$$A^2(n,k) = n\,\frac{\Gamma(n+k+1)}{\Gamma(n-k)}.$$

Setzen wir (17), (21), (13) in (10) und $\varrho = r^2$ ein, so folgt für ξ_r im aperiodischen Falle

$$\xi_r^2 \{(1 - e^{2\pi i(k+n)})^2 \cdot (1 - e^{2\pi i(k-n)})^2 \cdot |\gamma|\, e^{3\pi i n} |2\gamma|^{2k}\, \Gamma(n+k+1)\, \Gamma(-n+k+1)\} = \frac{2\pi\mu}{h}.$$

[1]) Die Bedingung, daß $-\gamma$ ein Pol des Integranden sei.

Folglich

$$\xi_\tau = \frac{\sqrt{\frac{4\pi\mu}{h}}\,|2\gamma|^{-k-1/2}\,e^{\frac{3\pi}{2}|n|}}{(1-e^{2\pi i(k+n)})(1-e^{2\pi i(k-n)})\sqrt{\Gamma(k+1-n)\,\Gamma(k+1+n)}} \tag{23}$$

Wir werden später die normierten Koeffizienten $\bar{c}_\tau = \xi c_\tau$ gebrauchen. Hier geben wir $\bar{c}_0$, woraus die höheren c_τ nach (19) zu bestimmen sind:

$$\bar{c}_0 = \sqrt{\frac{4\pi\mu}{h}}\,|2\gamma|^{k+1/2}\,e^{\frac{\pi}{2}|n|}\,\frac{\sqrt{\Gamma(k+1+n)\,\Gamma(k+1-n)}}{(2k+1)!}. \tag{24}$$

3. Die Matrixkomponenten. Wesentlich für die Übergangswahrscheinlichkeiten sind die Matrixkomponenten der kartesischen Koordinaten des Elektrons [1]). Andererseits sind die durch das Atom erzeugten elektromagnetischen Potentiale [2]) im großen Abstand durch die Komponenten der Geschwindigkeiten bestimmt. In diesem Abschnitt sollen die nötigen Rechnungen durchgeführt werden.

Wir bemerken zunächst, daß die von ϑ und φ herrührenden Faktoren davon unabhängig sind, ob die Bewegung periodisch ist oder nicht. Wir erhalten also in allen Fällen die Auswahlregel $\Delta s = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$, und die Polarisationsfaktoren [3])

$$\left.\begin{aligned}
\omega_1(s,m;s',m') &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cos\vartheta\sin\vartheta\,\psi(\vartheta,\varphi)\,\overline{\psi'}(\vartheta,\varphi)\,d\vartheta\,d\varphi \\
&= \frac{(3s-s'-1-2m)(s'+m-\frac{1}{2})!}{4\sqrt{s\,s'}\,(s'-m-\frac{1}{2})!}, \\
\omega_2(s,m;s',m') &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin^2\vartheta\,(\cos\varphi+i\sin\varphi)\,\psi\,\overline{\psi'}\,d\vartheta\,d\varphi \\
&= \frac{\Delta s}{2\sqrt{s\,s'}}\left\{\frac{(s'+m+\frac{1}{2})!\,(s-m-\frac{1}{2})!}{(s'-m-\frac{3}{2})!\,(s+m-\frac{1}{2})!}\right\}^{1/2}, \\
\omega_3(s,m;s',m') &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin^2\vartheta\,(\cos\varphi-i\sin\varphi)\,\psi\,\overline{\psi'}\,d\vartheta\,d\varphi \\
&= \frac{\Delta s}{2\sqrt{s\,s'}}\left\{\frac{(s'+m-\frac{3}{2})!\,(s-m-\frac{1}{2})!}{(s'-m+\frac{1}{2})!\,(s+m-\frac{1}{2})!}\right\}^{1/2}.
\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

[1]) P. A. M. Dirac, l. c.

[2]) W. Gordon, l. c.

[3]) Die Rekursionsformeln für $P_n^{(m)}$ sind z. B. bei C. Eckart, Phys. Rev. **28**, 927, 1926 zu finden.

Man sieht leicht aus (17) und (21), daß die „periodischen“ und „photoelektrischen“ Matrixkomponenten existieren, daß aber, wie auch klassisch, die „aperiodischen“ divergieren. Auch der Gordonsche Ansatz für die Potentiale versagt in diesem Falle. Nur wenn man zu ihren Ableitungen, den Feldstärken selbst, übergeht, erhält man endliche Matrizen. Diese sind durch $\ddot{x}$, $\ddot{y}$, $\ddot{z}$ bestimmt oder, nach den Bewegungsgleichungen für $b = 0$ durch

$$\frac{Z\varepsilon^2}{\mu}\cdot\frac{x}{r^3},\quad \frac{Z\varepsilon^2}{\mu}\cdot\frac{y}{r^3}\quad\text{und}\quad \frac{Z\varepsilon^2}{\mu}\cdot\frac{z}{r^3}.$$

Wir haben also die periodischen und photoelektrischen Matrizen von r, die aperiodischen von $1/r^2$ zu berechnen. Offenbar haben wir immer $\Delta k \leqq 1$.

A. Zum Vergleich der Linien- und kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten geben wir die periodischen Matrixkomponenten.

$$\left.\begin{aligned} |r(n,\ k;\ n',\ k')| &= \frac{1}{\alpha}\left\{\frac{\Gamma(n-k)\,\Gamma(n'-k')}{\Gamma(n+k+1)\,\Gamma(n'+k'+1)}\right\}^{\frac{1}{2}}\Gamma;\\ \Gamma &= \sum_{=0}^{n+k-1}\sum_{j'=0}^{n'-k'-1}\frac{(n\,n')^4\,n^{k+j}n'^{k'+j'}\,(-2)^{j+j'}\,\Gamma(n+k+1)\,\Gamma(n'+k'+1)\,\Gamma(k+k'+j+j'+4)}{(n+n')^{k+k'+j+j'+4}\,j!\,j'!\,\Gamma(2k+j+2)\,\Gamma(2k'+j'+2)\,\Gamma(n-k-j)\,\Gamma(n'-k'-j')} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

B. Setzen wir (18) und (22) in das Integral ein, so erhalten wir durch partielle Integration eine Reihe, die nur für $E' = 0$ konvergiert. Wir gebrauchen deshalb das Integral (16) und (22), und integrieren erst nach r, dann nach z:

$$\xi\xi'\int_{C_3'} dz\,(z-\gamma')^{n'+k'}(z+\gamma')^{-n'+k'}\int_0^\infty r^3\,dr\,e^{zr}\,u_4(n,\ k;\ r)$$

$$= 2\pi\xi\xi'\sum_{j=0}^{n-k-1}\binom{n+k}{n-k-j-1}\frac{\Gamma(k+k'+j+4)}{j!}(-2\gamma)^{2k+j+1}\int_{C_3'}\frac{(z-\gamma')^{n'+k'}\,(z+\gamma')^{-n'+k'}}{(-z+\gamma)^{k+k'+j+4}}\,dz = \sum_j G_j I_j.$$

Diese Formel ist nicht für eine allgemeine Bestimmung der Matrixkomponente geeignet; sie ergibt aber sofort die zwei Grenzfälle $\gamma \ll \gamma'$ und $\gamma' < \gamma$.

1. Hier nehmen wir das Doppelschleifenintegral längs eines Halbkreises vom Radius $|\gamma'|$, vermeiden den Pol des Integranden und erhalten

$$|r(n, k; n', k')| \to G_0 I_0 \to 2 \sin \tfrac{1}{2}(k + k' + 3)\pi \varkappa G_0 |\gamma'|^{k'-k-3},$$

wo [1])

$$\varkappa = \sum_\sigma (-1)^\sigma \frac{1}{2\sigma - (k + k' + 3)} \binom{k'}{\sigma}.$$

Für gegebene n und γ' wird also

$$|r(n, k; n', k')| \to f_1(n, k, k') |\gamma'|^{-k-\frac{1}{2}} Z^{k+\frac{3}{2}}, \tag{27}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} f_1(n, k, k') &= 2\varkappa \sqrt{\frac{2\pi_\mu}{h}} \sin \tfrac{1}{2}(k + k' + 3)\pi \cdot 2^{-k'} \cdot \left(\frac{8\pi^2 \mu \varepsilon^2}{n h^2}\right)^{k+\frac{3}{2}} \cdot Q', \\ Q' &= \frac{\Gamma(n + k + 1)\,\Gamma(k + k' + 4)}{\Gamma(n - k)\,\Gamma(k' + 1)\,\Gamma(2k + 2)} \left\{\frac{\Gamma(n - k)}{n\,\Gamma(n + k + 1)}\right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

2. Hier nehmen wir die imaginäre z-Achse für das Doppelschleifenintegral, und entwickeln den Nenner nach Potenzen von $\frac{z}{\gamma}$:

$$\left.\begin{aligned} &|r(n, k; n', k')| \\ &= \sum_{j=0}^{n-k-1} \sum_\tau (-2)^{k+\frac{3}{2}+j} \gamma^{-k'-\tau-\frac{5}{2}} f_2(n, k, j) \binom{k + k' + j + 4}{\tau} \tau! \overline{c}'_\tau, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

wo

$$f_2(n, k, j) = \frac{(-1)^j \Gamma(k + k' + j + 4)\,\Gamma(n + k + 1)}{\Gamma(n - k - j)\,\Gamma(2k + j + 2) \cdot j!} \left\{\frac{\Gamma(n - k + 1)}{n\,\Gamma(n + k + 1)}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Aus (19) folgt die Konvergenz dieser Reihe für $\left|\frac{\gamma'}{\gamma}\right| < 1$. Sie konvergiert rasch für kleines $|\gamma'|$ und ist deshalb bequem für die Untersuchung von Spektren in der Nähe der Grenze. Im Grenzfall $\gamma' \to 0$ strebt $|r(n, k; n', k')|$ einem konstanten, Z^2 umgekehrt proportionalen Wert zu.

Um eine allgemein gültige Formel für $r(n, k; n', k')$ zu erhalten, verwenden wir ein Verfahren von Fues [2]) an, das leider nur für ganzzahlige k und k' gilt. Denn das Integral I_j ist gleich $(1 - e^{2\pi i(n+k)})$ mal einem einfachen positiven Schleifenintegral um $(+\gamma', -\gamma')$. Der Integrand

---

[1]) Die Formel versagt, wenn $k + k'$ eine ungerade ganze Zahl ist. In diesem Fall ist $r(n, k; n', k') \sim |\gamma'|^{-k-\frac{2}{2}}$ proportional [siehe (30)].

[2]) E. Fues, l. c.

hat im erläuterten Fall aber sonst nur eine Singularität, den Pol $z = \gamma$. Also ist

$$\left.\begin{aligned} I_\gamma &= (1 - e^{2\pi i(n+k)}) \operatorname*{Res}_{z=\gamma} \left\{ \frac{(z-\gamma')^{n'+k'}\,(z+\gamma')^{-n'+k'}}{(\gamma - z)^{k+k'+j+4}} \right\} \\ &= \gamma^{-k+k'-j-3}(-2\pi i)(1-e^{2\pi i(n'+k')}) \left[1 + \left(\frac{\gamma'}{\gamma}\right)^2\right]^{-(k+k'+j+3)+2k'} \cdot Q'', \\ Q'' &= \sum_{\sigma=0} \binom{k'+n'}{\sigma} \binom{k'-n'}{k+k'+j+3-\sigma} e^{-i \operatorname{arc tg}\left|\frac{\gamma'}{\gamma}\right| \cdot (k+k'+j+3-2\sigma)}. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Für ganzzahlige k und k' bricht die Reihe mit $\sigma = k + k' + j + 3$ ab. Man erhält dann

$$\lim_{n' \to 0} r(n, k; n', k') = \text{const}\, Z^{k+\frac{5}{2}} |\gamma'|^{-k-\frac{9}{2}}$$

und

$$\lim_{n' \to \infty} r(n, k; n', k') = \text{const}\, Z^{-2}.$$

Ferner konvergiert die Reihe (30) auch für unganzzahlige k und k' und ergibt dann in den Grenzfällen genau die Formeln (27) und (29). Man könnte deshalb vermuten, daß (30) im allgemeinen eine brauchbare Näherung liefert.

C. Wir haben jetzt die aperiodischen Matrixkomponenten von r^{-2} zu berechnen. Am einfachsten setzen wir die Reihen (18) in das Integral ein, und integrieren bis zu einem bestimmten r-Wert R. Dabei muß R so gewählt werden, daß für beide Eigenfunktionen der asymptotische Wert (21) vernachlässigt werden kann — a fortiori, daß die Entwicklung (21) überhaupt gilt. Wenn γ und γ' einander nahezu gleich sind, ergibt das Verfahren eine gut konvergierende Reihe. Falls also

$$\Gamma(2k+2)\,|\gamma|\,R \gg 1,$$

$$\Gamma(2k'+2)\,|\gamma'|\,R \gg 1,$$

ist

$$r^{-2}(n, k; n', k') = \sum_\tau G_\tau R^{\tau+k+k'+1}, \quad (31)$$

wo

$$G_\tau = \sum_{\sigma=0}^{\tau} \frac{\bar{c}_\sigma \bar{c}'_{\tau-\sigma}}{\tau + k + k' + 1}.$$

Um r^{-2} bis zu $\frac{1}{N}$ zu berechnen, muß man ungefähr $2N$ Glieder der Reihe (31) nehmen. Andererseits können wir die Integrale (17)

gebrauchen, dann die Integrationsfolge wie in B vertauschen [1]). Für große γ — d. h. $\left|\frac{\gamma}{\gamma'}\right| > 1$, $n < 1$, ist

$$r^{-2}(n, k; n', k') = \Gamma(k + k' + 1)\,\xi_1\, l\,|\gamma|^{k-k'}\,\bar{c}'_0, \tag{32}$$

wo $$\xi_1 = (1 - e^{2\pi i(n+k)})\,(1 - e^{2\pi i(-n+k)})\,\xi_r$$

und $$l = 2\sin\frac{\pi}{2}(k + k')\sum_\sigma (-1)^\sigma \frac{1}{(2\sigma - k - k')}\binom{k}{\sigma}.$$

Für ganzzahlige k und k' können wir wieder eine allgemeine Formel finden. Wir geben sie hier nur der Vollständigkeit halber wieder, da sie für die Rechnungen durch (31) und (32) ersetzt werden kann:

$$r^{-2}(n,k;\ n',k') = \frac{\Gamma(k + k' + 1)\cdot\gamma^{k-k'}}{2\,\mathfrak{Sin}\,\pi\,|n|}\,\xi_1 \sum_\sigma \binom{k+n}{\sigma}\binom{k-n}{k+k'-\sigma} L_\sigma,$$

$$L_\sigma = \xi' \int_{C_3} \left(1 + \frac{z}{\gamma}\right)^{k+n-\sigma}\left(1 - \frac{z}{\gamma}\right)^{-k'-n+\sigma}(z - \gamma')^{k'+n'}(z + \gamma')^{k'-n'}\,dz$$

$$= \sum_{\mu\nu}\binom{k+n-\sigma}{\mu}\binom{\sigma-k-n}{\nu}(-1)^\nu \gamma^{-\mu-\nu-1}\,c'_{\mu+\nu}.$$

Falls $\left|\frac{\gamma}{\gamma'}\right| > 1$, $n < 1$, geht dies in (32) über.

III. Physikalische Ergebnisse.

1. Anwendbarkeit des Modells. Wenn man $b = 0$ in (15) setzt, so erhält man den Fall des atomaren Wasserstoffs. Das atomare Wiedervereinigungsspektrum ist mehrfach [2]) beobachtet worden; doch wären Intensitätsmessungen ohne genauere Kenntnis der Energieverteilung im Kanalstrahl schwer zu deuten. Andererseits ist das einzige bekannte atomare Absorptionsspektrum — das an die Balmerserie anknüpfende — noch nicht experimentell analysiert. In den Sternen findet Yü [3]) zum Beispiel, daß dieses Spektrum in der Nähe von H_β anfängt, steil bis zur Grenze ansteigt, und dann bis ins Ultraviolette wesentlich konstant bleibt. Die Theorie, wie wir zeigen werden, verlangt ganz eindeutig, daß die Absorption nach der Grenze nicht langsamer als $\lambda^{2,9}$ abfällt. Wir möchten also den Versuch, dieses Spektrum etwa als ein verschwommenes atomares Spektrum zu deuten [4]), als nicht zutreffend ansehen, und vielmehr glauben,

[1]) Um die Konvergenz der Integrale nach r zu sichern — was nach (21) verlangt ist — muß man $R(z) = -\eta < 0$ setzen, und dann η gegen Null konvergieren lassen.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 255, 1917; **54**, 81, 1917.

[3]) C. Yü, Lick Observatory Bulletin **375**, 1926.

[4]) W. H. Crew und E. Hulbert, Phys. Rev. **28**, 936, 1926.

daß es sich auch hier, wie bei den Alkalien, um eine Überlagerung eines echten atomaren Spektrums und eines Molekülspektrums handelt. Röntgenabsorptionsmessungen sind auch im Wasserstoff bekannt. Wir werden sehen, daß die Theorie den wesentlichen Zug dieser Messungen — einen höheren Exponent im λ-Gesetz — genau wiedergibt. Ein den aperiodischen Matrizen entsprechendes Spektrum ist bei Wasserstoff nicht bekannt.

Unsere Rechnungen könnten auch eine angenäherte Gültigkeit haben in den Fällen, wo klassisch das Elektron wesentlich in einem gestörten Coulombfeld sich bewegt — bei den Alkalien und den tiefen Röntgenspektren schwerer Atome. Das ist jedoch bei dem heutigen Stand der Quantentheorie im allgemeinen noch nicht streng zu rechtfertigen. Bei den Alkalien kommt noch die Schwierigkeit hinzu, daß bekanntlich der Potentialansatz (II) auch für die periodischen Bewegungen nicht hinreicht. Wir wollen aber im folgenden annehmen, daß, falls wir b und z so wählen, daß das Potential mit dem wahren in der wesentlichen Strecke der Matrizenintegrale übereinstimmt, das Ergebnis auch roh gültig ist. Wir müssen aber bekennen, daß diese Annahme eigentlich einer eingehenderen Rechtfertigung bedarf.

Für die K-Elektronen in einem schweren Atom sieht man leicht, daß die wesentliche Strecke von $\int r \cdot \varrho\, \psi\, \psi^* \, dr$ für die photoelektrischen Übergänge gerade um den Radius der K-Elektronenbahn liegt. Aus der Ionisationsspannung des Heliums können wir aber n für diese Bahn roh berechnen. Anderseits können wir dann auch k aus $n - k = 1$ berechnen und darauf auch b und wegen $\Delta s = 1$ auch n', h' finden. Daß dieses Verfahren einen sehr guten Wert des Exponenten von λ liefert, mag zum Teil zufällig sein.

2. Das kontinuierliche Absorptionsspektrum des atomaren Wasserstoffs. Die Zahl der durch eine polarisierte Lichtwelle erzeugten Übergänge ist durch (5) gegeben. Mitteln wir über alle Polarisationsrichtungen, und multiplizieren wir das Resultat mit der pro Übergang absorbierten Energie, so erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten α_ν

$$\alpha_\nu I_\nu d\nu = \frac{8\pi^3 \nu \varepsilon^2}{3ch} P(s) \left| r(n, k;\ n', k') \right|^2 I_\nu d\nu, \tag{33}$$

wo $\nu = R/n^2 - R/n'^2$ und R die Rydbergsche Konstante ist und

$$P(s) = \frac{s + s'}{4s}. \tag{34}$$

Wir untersuchen zunächst die an die Lymanserie anknüpfenden Spektren, setzen dazu $s = \frac{1}{2}$, $s' = \frac{3}{2}$, $k = 0$, $k' = 1$, $n = 1$, $Z = 1$. Betrachten

wir α_ν für sehr kurze Wellenlängen λ, dann gilt die Formel (27) für $r(n, n')$. Nun ist $k + k' = 1$, daher $f_1 = 0$; d. h. $r(n, n') \cdot \gamma'^{k+7/2} \to 0$. Hierin haben wir eine Erklärung der von Hewlett[1]) beobachteten Tatsache, daß für Wasserstoff die Röntgenabsorption rascher mit wachsender Härte abfällt als bei schwereren Atomen. Experimentell findet Hewlett[1]) für den gesamten Schwächungskoeffizient $c_1 + \text{const}\,\lambda^{9/2}$. Deutet man wie üblich den ersten Term als Streuung, so stimmt der Absorptionskoeffizient mit dem theoretischen überein[2]).

Betrachten wir nun mit Hilfe der Formel (29) α_ν in der Nähe der Grenze. Hier ist $|\gamma'|$ klein, $|n'|$ groß, $\gamma = 0$, $h + h' + j + 4 = 5$, $f_2 = 4!$ und

$$r(1, n') = 2^{3/2}\, 4!\, \gamma^{-7/2}\, \bar{c}_0' \sum_\tau \frac{(4+\tau)!}{4!}\, c_\tau / c_0\, \gamma^{-\tau}. \tag{35}$$

Für $\gamma' \to 0$ wird dies nach (19)

$$2^{3/2}\, 3!\, \gamma^{-7/2}\, \bar{c}_0' \left\{ \sum_\tau \frac{4+\tau}{\tau!} (-1)^\tau - 2{,}85\, |n'|^{-2} \cdots \right\}.$$

Da

$$\sum_\tau \frac{4+\tau}{\tau!} (-1)^\tau = \left[\frac{d}{dx} (x^4 e^{-x}) \right]_{x=1}$$

und nach (24)

$$\bar{c}_0' \simeq \frac{2^{3/2}}{3!} \sqrt{\frac{2\mu}{h}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, (\gamma' n')^{3/2} \left(1 + \frac{1}{2} |n'|^{-2} \cdots \right),$$

wird (35)

$$r(1\, n') \simeq \frac{24}{e} \sqrt{\frac{\pi \mu}{h}}\, \gamma^{-2} [1 - (0{,}95\, e - 0{,}5) |n'|^{-2} \cdots];$$

aus

$$\nu \simeq R(1 + |n'|^2 \cdots); \quad P = 1; \quad \gamma^{-2} = \frac{h}{8 \pi^2 \mu R}$$

findet man nach (53)

$$\alpha_\nu \simeq \frac{24}{e^2} \frac{\varepsilon^2}{R c \mu} (1 - 3{,}3\, |n'|^{-2} \cdots).$$

Führt man dann $\lambda = c/\nu$, $\lambda_0 = c/R$ ein, so wird

$$\alpha_\nu \simeq 3{,}2\, \varepsilon^2 / c^2 \mu\, \lambda^{3{,}3} / \lambda_0^{3{,}3}. \tag{36}$$

Wir werden später auf diese Formel zurückkommen. Bemerkenswert ist, daß sie h nicht explizite enthält.

---

[1]) C. W. Hewlett, Phys. Rev. **20**, 688, 1922.

[2]) Dieses ist nicht allgemein zu erwarten, da es sich nicht um atomaren Wasserstoff handelt.

Um α_ν für $n \sim |n'|$ zu schätzen, müssen wir die Formel (30) gebrauchen. Diese läßt sich nicht leicht allgemein behandeln; setzt man aber $|n'| = n = 1$, so findet man

$$\alpha_\nu(\lambda_0)/\alpha_\nu\left(\frac{\lambda_0}{2}\right) = 7{,}49. \tag{37}$$

Wir können also mit ziemlicher Sicherheit folgendes über den Verlauf des Exponenten von λ aussagen: Nah an der Grenze ist er 3,3; mit wachsendem ν wird er allmählich kleiner, und würde asymptotisch den Wert 2,5 annehmen; aber wegen des singulären Wertes von k — da $k + k' = 1$ ist — wächst er für sehr kurze Wellen wieder an und strebt dem Grenzwert 3,5 zu.

Demgemäß können wir für eine gegebene Intensitätsverteilung I_ν die Ionisationswahrscheinlichkeit roh berechnen. Nehmen wir beispielsweise $I_\nu = I$ eine Konstante an, so ist die Wahrscheinlichkeit

$$6{,}4\, I\, \varepsilon^2/h\, c^3\, \mu\, \lambda_0^{2,3} \int_0^{\lambda_0} \lambda^{3,3}\, \frac{c\lambda \,.\, d\lambda}{\lambda^2} = 2{,}1\, \varepsilon^2\, I\, \lambda_0/h\, c^2\, \mu.$$

Vergleichen wir diese mit der Anregungswahrscheinlichkeit (1,0 → 2,1), die der ersten Lymanlinie entspricht. Letztere ist nach (26) gleich

$$\frac{8\,\pi^3\, e^2\, P}{c\, h^2}\, |r(1{,}0;\ 2{,}1)|^2 = \frac{2^8}{3^{10}\,\pi}\, \frac{h^2\, I}{\mu^2\, c\, \varepsilon^2}.$$

Das Verhältnis ist 725. Die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation ist unter diesen Umständen 725 die einer einfachen Anregung.

Für das an die Balmerserie anknüpfende Spektrum sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Betrachten wir zuerst die Anfangsbahn $n = 2$, $k = 0$. Da k und k' immer noch für den Faktor $\varkappa$ singulär sind, hat man wieder für alle kurzen Wellen

$$\alpha_\nu \sim \lambda^{3,5}.$$

An der Grenze kann man mit dem oben benutzten Verfahren eine (36) analoge Formel finden. Man findet[1])

$$\alpha_\nu \simeq 3{,}2\, \frac{\varepsilon^2}{\mu\, c^2}\, \frac{\lambda^{2,9}}{\lambda_0^{1,9}}. \tag{38}$$

Der Exponent und der Faktor sind fast ungeändert. Diese Tatsache ist in den Röntgenspektren in Comptons allgemeiner Formel zum Ausdruck gebracht.

---

[1]) λ_0 ist hier die Wellenlänge der Balmer-Grenze.

Für $n = 2$, $k = 1$ wird asymptotisch

$$\alpha_\nu \sim \lambda^{4,5}. \tag{39}$$

Die Absorption fällt noch steiler als bei den Elektronen mit $k = 0$ ab. In der Nähe der Grenze haben wir $k' = 0$ und $k' = 2$ zu setzen. Im ersteren Fall wird an der Grenze

$$\alpha_\nu = 0{,}1\ \varepsilon^2/\mu c^2 \lambda_0. \tag{40}$$

Die Absorption ist viel geringer als die von $k = 1$, $k' = 2$, oder $k = 1$, $k' = 2$ herrührende. Physikalisch können wir das folgendermaßen deuten: das losgelöste Elektron hat eine geringere Wahrscheinlichkeit, dem Kern näher zu kommen, als in seiner ursprünglichen Bahn. Die Fortsetzung der Entwicklung ist für diesen Fall sehr mühsam[1]); α_ν fällt aber auch hier steiler als λ^3 ab.

Für $k = 1$, $k' = 2$ kann man wieder die Rechnung durchführen:

$$\nu(1, n') \simeq \frac{21{,}3}{c^2}\sqrt{\frac{\pi\mu}{h}}\,\gamma^{-2}(1 - 2{,}15\,|n'|^{-2}\,2^2 \ldots);$$

$$P = \frac{2}{3};\quad \lambda_0 = \frac{4c}{R};$$

$$\alpha_\nu \simeq 3{,}5\,\frac{\varepsilon^2}{c^2\mu}\,\frac{\lambda^{3,4}}{\lambda_0^{2,4}}. \tag{41}$$

Wir sehen also, daß die von $k = 0$ und $k = 1$ ausgehenden Absorptionen an der Grenze einander ungefähr gleich sind, daß aber die von $k = 1$ etwas stärker abfällt. Da für hohe Frequenzen dasselbe (auch für ganzzahliges k) gilt, können wir vermuten, daß es für alle Frequenzen gilt. Wir sehen also, daß das kontinuierliche „Balmer"-Spektrum von atomarem Wasserstoff stets nach der Grenze abfällt (in Absorption — in Emission kommt noch ein Faktor λ^{-3} hinzu). Wir werden jetzt die Ergebnisse auf die Röntgenspektren übertragen, wo die empirischen Tatsachen besser festgestellt sind.

3. Die kontinuierlichen Röntgenabsorptionsspektren[2]). Der wesentliche Teil des Matrizenintegrals für $r(1, n')$ liefert eine kleine Strecke um $r \sim 1/\gamma$. Nach unserer Annahme haben wir also b so zu wählen, daß es in dieser Strecke mit dem wahren Kraftgesetz möglichst gute Übereinstimmung gibt. Diese wesentliche Strecke ist gerade die,

[1]) Die in (19) angegebenen c_τ/c_0 reichen für eine genaue Bestimmung der Exponenten hier nicht aus.

[2]) Einige der Ergebnisse dieses Abschnitts und des nächsten sind qualitativ von G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926, gegeben. Siehe auch J. R. Oppenheimer, Nature **118**, 771, 1926.

die das K-Elektron in „seiner Bahn" erfüllt. Vernachlässigen wir die äußeren Elektronen, so können wir den Zusatzterm, der von der Anwesenheit des anderen K-Elektrons herrührt, größenordnungsmäßig[1]) abschätzen, indem wir aus der Ionisationspannung des Heliums und den Beziehungen $n - k = 1$, $b = k(k+1)$ die Größen b und k, k' berechnen:

$$n = 1{,}2; \quad k = 0{,}2; \quad b = 0{,}25; \quad k' = 1{,}1 \tag{42}$$

In der Tat geben diese Werte gute Übereinstimmung mit den empirischen Formeln; der genaue Wert von b ist hierbei nicht sehr wesentlich; wesentlich ist nur sein Nichtverschwinden.

Setzen wir (43) in (28) ein, so wird

$$2\varkappa \sin \tfrac{1}{2}(k + k' + 4)\pi = 0{,}27$$

und

$$f_1 = 6{,}5 \sqrt{\frac{\mu}{k}} \left(\frac{3{,}2\,\pi^2 \mu \varepsilon^2}{h^2}\right)^{1{,}7}.$$

Für hohe Frequenzen ergibt das mit

$$P = 1; \; \nu \simeq RZ^2 |n'|^{-2}; \quad \lambda_0 = c n^2 / RZ^2$$

$$\alpha_\nu \sim 2{,}3 \, \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \, \frac{\lambda^{2{,}7}}{\lambda_0^{1{,}7}}. \tag{43}$$

Kleine Änderungen von b würden dieses Ergebnis nur wenig ändern. Mit $b = 0{,}5$ wären die Exponenten gleich 3 und 2, die Konstante etwas größer.

Für $\lambda \simeq \lambda_0$, wo $k = 0$ keine Sonderstelle ist, können wir α_ν durch Interpolation zwischen (36) und (41) roh berechnen. Wir erhalten

$$\alpha_\nu \simeq 3{,}3 \, \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \, \frac{\lambda^{3{,}3}}{\lambda_0^{2{,}3}}. \tag{44}$$

Ferner (30)

$$\frac{\alpha_\nu(\lambda_0)}{\alpha_\nu\left(\frac{\lambda_0}{2}\right)} = 7{,}6.$$

Wir können also für K-Elektronen folgendes aussagen: Den Absorptionskoeffizienten kann man (wegen $\lambda_0 \sim Z^{-2}$)

$$\alpha_\nu = G Z^{4+2\sigma} \lambda^{3+\sigma} \lambda_0^{-2-\sigma} \tag{45}$$

schreiben. Dabei ist σ immer klein. An der Grenze ist $\sigma = 0{,}3$, fällt aber rasch ab, und hat für $\frac{1}{2}\lambda_0$ den Wert $-0{,}2$. Asymptotisch strebt σ gegen $-0{,}3$. Diese Aussage ist durch die Experimente gut bestätigt.

[1]) Der Zweck dieses Verfahrens, das offenbar nicht streng berechtigt ist, ist gerade, die Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, die für sehr wasserstoffähnliche Anfangsbahnen und sehr kurze Wellen vorkommen. Auch experimentell gibt Allen (l. c.) Andeutungen dieser Unregelmäßigkeiten.

Allen[1]) findet zum Beispiel, daß es für die K-Absorption keine allgemein gültige Formel gibt. Er findet folgende Werte für σ:

Tabelle 1.

	Cu	Al	Zn	Fe	Ni	Sn
σ	− 0,3	− 0,1	− 0,4	− 0,2	− 0,25	− 0,25

Der Wert der Konstante G ändert sich im ganzen Bereich um etwa $^1/_4$.

Die Formeln (36), (41), (45) enthalten h nicht explizite. Man könnte deshalb erwarten, daß sie auch „klassisch" abgeleitet worden sind. Das ist in der Tat der Fall. Denn sie unterscheiden sich nur durch einen Faktor von der Größenordnung eins von der von Compton[2]) gedeuteten Thomsonschen Formel.

$$\alpha_\nu = 15{,}6\,\frac{\varepsilon^2}{mc^2}\,\frac{\lambda^3}{\lambda_0^2}.$$

Setzen wir endlich $\lambda_0 = cn^2/RZ^2$ in die korrespondenzmäßige Formel von Kramers ein, so erhalten wir

$$\sum \alpha_\nu = \frac{16}{3\sqrt{3}}\,g\,\frac{\varepsilon^2}{mc^2}\,\frac{\lambda^3}{\lambda_0^2}.$$

Bekanntlich[3]) muß man $g = 2{,}2$ bis $2{,}4$ für die K-Elektronen setzen, um Übereinstimmung mit den Experimenten zu gewinnen. Dann wird

$$2\,\alpha_\nu \simeq 6{,}8\,\frac{\varepsilon^2}{mc^2}\,\frac{\lambda^3}{\lambda_0^2}.$$

Die Formel (44) stimmt also auch zahlenmäßig.

Über die L- und M-Absorption sind unsere Ergebnisse noch qualitativer. Erstens können wir sagen, daß k und k' sicher nicht ganzzahlig sein werden, daß demgemäß α_ν sich asymptotisch wie $\lambda^{-5/2-k}$ verhalten wird. Andererseits können wir aus der Konstanz der Faktoren in (36), (38) und (41) schließen, daß der Beitrag eines Elektrons zur Absorption in der Nähe der Kante der Wellenlänge der Kante proportional ist. Hierin sehen wir auch die Rechtfertigung der universellen Formel Comptons. Da aber die Absorption, die von einem P- oder D-Term entspringt, stets rascher mit wachsender Frequenz abnimmt als die eines S-Terms, können wir noch zwei Schlüsse ziehen:

---

[1]) Allen, Phys. Rev. **28**, 908, 1926.
[2]) A. H. Compton, ebenda **24**, 247, 1919.
[3]) Siehe z. B. Handb. d. Physik, 23. Bd., S. 324, 1926.

1. Der Exponent von λ sollte für L-Absorption etwas größer sein als für K-Absorption.

2. Regt man mit Röntgenstrahlen, die weicher als die K-Grenze sind, an, so sollte mit wachsender Frequenz die Intensität der L_{II}- und L_{III}-Linien rascher abnehmen als die der L_I-Linien.

Der erste Schluß ist z. B. von Allen[1]) bestätigt worden. So findet er für die L-Absorption der in Tabelle 1 angegebenen Elemente σ stets zwischen 0 und 0,08. Der zweite scheint noch nicht untersucht worden zu sein. Ohne genauere Kenntnisse der Dynamik der Atome können wir wohl nicht viel weiter kommen.

4. Die Photoelektronen. In manchen Fällen liefert auch $\alpha_\nu/h\nu$ eine Abschätzung der photoelektrischen Ausbeute. Zu diesen gehören wieder der atomare Wasserstoff und die K- und L-Elektronen schwerer Atome, und mit größerer Unsicherheit, die Alkalidämpfe. Wir werden uns aber hier mit einer kurzen Besprechung der Intensitätsverhältnisse in den durch Röntgenstrahlen losgelösten Elektronen begnügen.

Zunächst sieht man, daß die photoelektrische Ausbeute von den K-Elektronen auch roh durch ein $\lambda^{3+\sigma}$-Gesetz wiedergegeben werden kann. Hier aber ist σ an der Grenze roh $+1{,}3$, fällt dann etwas ab und strebt asymptotisch dem Wert 0,7 zu. Die Ausbeute ist von Sadler[2]) für Aluminium gemessen worden für einen Bereich, wo nur die K-Emission wesentlich war. In der Tat verhält sich α_ν ungefähr wie $\lambda^{3,5}$, wie man aus der von Bothe[3]) angegebenen Tabelle ersehen kann. Da die Versuche mit einer Metallplatte gemacht worden sind, und da die schnellen Elektronen leichter aus der Platte hinaus könnten, ist der etwas geringere Wert des Exponenten leicht zu verstehen.

Die Konstanten in (36) und (38) und (41) sind einander beinahe gleich. Deshalb sollte die Größe des photoelektrischen Sprunges pro Elektron dem Quadrat der Wellenlänge der Kante proportional sein.

Die theoretische Abhängigkeit des Exponenten von λ von k findet in den Versuchen von Robinson[4]) eine schöne Bestätigung. Er beobachtet die L-Photoelektronen verschiedener Atome, indem er sie mit einem harten Röntgenstrahl beleuchtet. Liegt die Wellenlänge dieser Strahlung dicht an der L-Grenze, so tritt die L_{III}-Emission sechsmal so stark vor als die von L_I, wie es nach (38) und (41) sein müßte; ist die

[1]) l. c.
[2]) C. A. Sadler, Phil. Mag. **22**, 447, 1911.
[3]) W. Bothe, Handbuch der Physik, 23. Bd., S. 340, 1926.
[4]) Derselbe, l. c. S. 352.

Wellenlänge viel kleiner als die L-Grenze, so ist die L_{I}-Emission tatsächlich stärker als die von L_{III}: Der Abfall der aus P-Termen entspringenden Emission ist stärker als der der S-Terme. Diese Tatsache haben wir im vorhergehenden Abschnitt theoretisch abgeleitet. Auch das Ergebnis, daß die K-Emission stärker als die von L ist, läßt sich durch das Vorhandensein von λ_0^2 im Nenner von (36) und (41) erklären.

Bekanntlich sind die von einem polarisierten Röntgenstrahl losgelösten Elektronen nicht gleichmäßig über alle Winkel verteilt[1]). Das Maximum liegt in der Richtung des elektrischen Vektors der Strahlung und fällt longitudinal sowie azimutal ziemlich steil herab. Beschränken wir uns auf S-Elektronen ($s = \frac{1}{2}$), so können wir eine einfache Formel für diese Verteilung ableiten. Sei $\vartheta = 0$ die Richtung des magnetischen, $\varphi = 0$ die des elektrischen Vektors. Dann sind die erzeugten Übergänge dem Quadrat der Matrixkomponenten von $-\cos\varphi\sin\vartheta$ proportional [vgl. (25)]. Die Eigenfunktion des Anfangszustandes hängt von φ und ϑ nicht ab. Nach (14) sind die Eigenfunktionen der hyperbolischen Bahn $\cos\varphi\, P_1^{(1)}(\cos\vartheta)$ proportional. Nach Born hat man $|\psi(\vartheta_1\varphi_1)|^2$ als die Wahrscheinlichkeit zu deuten, dafür, daß das Elektron die Koordinaten ϑ_1 und φ_1 hat. Die Richtungsverteilung ist also einfach durch

$$\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$$

gegeben. Das Maximum liegt parallel dem elektrischen Vektor; der Abfall entspricht auch roh dem von Bubb[2]) gefundenen. Für unpolarisierte Strahlung wird die Richtungsverteilung einfach

$$\cos^2\varphi.$$

Das Voreilen des Maximums in der longitudinalen Ebene, das mit härterer Strahlung vorkommt, erklärt unsere Theorie nicht. Um dieses zu erhalten, müßte man, wie auch klassisch, die Strahlungsabsorption und das Wasserstoffatom relativistisch behandeln, wie Dirac[3]) und Gordon[4]) es für das freie Elektron gemacht haben.

5. Die Bremsstrahlung. Betrachten wir zunächst einen unendlichen gleichmäßigen Elektronenstrahl, der mit einer der Energie E entsprechenden Geschwindigkeit in der Richtung $\vartheta = 0$ fliegt. Am Null-

---

[1]) W. Bothe, l. c. S. 353 ff.
[2]) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1924.
[3]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 405, 1926.
[4]) W. Gordon, l. c.

punkt sei wieder ein schwerer Kern der Ladung $Z\varepsilon$. Dann ist die dem Strahlenbündel gehörige Eigenfunktion

$$\psi = \frac{4\pi}{\gamma} \sum_{s=1/2} 2s\, \psi(n, k, r)\, P_{s-1/2}(\cos\vartheta). \tag{46}$$

Diese Darstellung ist zwar rein symbolisch, da die Reihe nicht konvergiert. Bemerkenswert ist auch, daß wegen des langsamen Abfalls der potentiellen Energie (46) asymptotisch nicht in die Eigenfunktion eines freien Elektrons übergeht [1]). Die pro Zeiteinheit pro Frequenzeinheit von der Frequenz $RZ^2(n^{-2}-n'^{-2})$ aus von diesem System ausgestrahlte Energie ist

$$(4\pi)^3 \frac{2\varepsilon^6 Z^2}{3c^3\mu^2\gamma^2} \sum_{s=1/2} B_{1s}\{|r^{-2}(n, s-\tfrac{1}{2}; n', s-\tfrac{3}{2})|^2\} + B_{2s}\{|r^{-2}(n, s-\tfrac{1}{2}; n', s+\tfrac{1}{2})|^2\} \tag{47}$$

Dabei sind

$$B_{1s} = s\{|\omega_1(s, 0; s-1, 0)|^2 + |\omega_2(s, 0; s-1, 1)\,.\,\omega_3(s, 0; s-1, 1)|\},$$
$$B_{2s} = s\{|\omega_1(s, 0; s+1, 0)|^2 + |\omega_2(s, 0; s+1, 1)\,.\,\omega_3(s, 0; s+1, 1)|\}.$$

Die Matrixkomponenten sind in (25) gegeben.

Beschränken wir uns jetzt auf sehr großes E und mäßiges E'. Dann können wir (31) für die Matrixkomponenten von r^{-2} gebrauchen. Wir können uns dann ferner auf $s' = \frac{1}{2}$, $s = \frac{3}{2}$, also auf den ersten Summanden des zweiten Terms von (47) beschränken. Die gestrahlte Energie i_ν wird

$$i_\nu = \frac{128\pi^3}{3c^3}\frac{Z^2\varepsilon^6}{\mu^2\gamma^2}\cdot 3\,|\omega_1(\tfrac{1}{2}, 0; \tfrac{3}{2}, 0)|^2\,|r^{-2}(n, k; n', k')|^2.$$

Da aber

$$\omega_1(\tfrac{1}{2}, 0; \tfrac{3}{2}, 0) = 3^{-1/2}$$

und größenordnungsmäßig [2]) $n' > 1$, $n < 1$

$$r^{-2}(n, k; n', c) \simeq n^{1/2}\frac{2^{3/2}}{3!}\frac{2\mu}{h},$$

ergibt das mit $v = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\mu}$

$$i_\nu = \frac{64\pi}{3c^3}\frac{Z^2\varepsilon^6}{\mu^2 v^2}\, n.$$

---

[1]) Die Reihe (46) erhält man, indem man erstens die Eigenfunktion einer ebenen Welle $e^{i\gamma r\cos\vartheta}$ nach den Eigenfunktionen eines freien Elektrons entwickelt, dann letztere durch die entsprechenden Lösungen des Zweikörperproblems ersetzt, und endlich so normiert, daß die Zahl der pro Flächeneinheit pro Zeiteinheit eintretenden Teilchen gleich Eins ist:

$$\frac{h\gamma}{2\pi\mu} F\left\{\psi \frac{\partial\psi}{\partial(r\cos\vartheta)}\right\} = 1;$$

vgl. J. R. Oppenheimer, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 422, 1926.

[2]) Wir sehen von dem singulären Fall $b = 0$ ab.

Das unterscheidet sich von der Kramersschen Formel nur durch einen Faktor $\frac{2\sqrt{3}}{\pi} n$.

In diesem Grenzfall ist die Strahlung vollständig polarisiert, und zwar mit dem elektrischen Vektor parallel dem Elektronenstrahl. Diese Polarisation ist aber im allgemeinen nicht vollständig, sondern wird es nur mit wachsender Härte der Elektronen.

Die weitere Berechnung der Bremsstrahlung scheint auf Grund des hier benutzten Modells kaum gerechtfertigt. Für schnelle Elektronen kommen ja nur die Elektronen, die sehr nahe am Kern vorbeifliegen, für die Strahlung in Betracht. Für langsame dagegen müßten auch die den Kern umhüllenden Elektronen mit berücksichtigt werden, was zu einer wesentlichen neuen Differentialgleichung führt.

Herrn Professor M. Born bin ich für seine freundlichen Ratschläge herzlich dankbar.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über die Dauer des Nachleuchtens des Quecksilberdampfes.

Von **Maria Asterblum** in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926.)

Das Nachleuchten des Quecksilbers wurde in einem bewegten Dampfstrom außerhalb des Entladungsraumes beobachtet. Die Geschwindigkeit des Dampfstromes wurde zu 75 m/sec bestimmt. — Die erhaltenen Spektrogramme des Nachleuchtens erlauben mittels der Methode der Intensitätsmarken und Photometrierung der Platten das Abklingen von fünf Spektrallinien zu bestimmen. — Die Abklingungskurven zeigten einen exponentiellen Verlauf. Die Abklingungszeit für die betreffenden Linien ergab sich gleich $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ bis $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ sec.

Nach der gegenwärtig herrschenden Anschauung ist das Leuchten mit dem Übergang des Atoms aus einem erregten in einen normalen Zustand verbunden.

Das Problem der Dauer des Leuchtens ist in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Experimentalforschungen gewesen.

Einige Forscher[1]) erhielten [in Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen][2]) für die Leuchtdauer die Größenordnung 10^{-8} sec; Bloch fand beim Starkeffekt für die Leuchtdauer die Größenordnung 10^{-10} sec[3]).

Es kann jedoch für sehr wahrscheinlich gelten, daß man bei derartigen Versuchen nicht die Dauer eines einzelnen Leuchtvorganges, sondern einer Summe vieler solcher Elementarvorgänge erhält. Die Auffassung des Problems des Leuchtens einer Gasmasse ist sehr schwierig, denn es spielen hier außer der Charakteristik der Elementarvorgänge (die bis jetzt wohl experimentell weniger greifbar waren) Faktoren eine Rolle, die für die Bildung einer Mischung normaler und verschiedenartig erregter Atome maßgebend sind.

Arbeiten von Strutt[4]), Stark[5]), Child[6]), Ricker[7]) und anderen Forschern enthalten eine Menge wertvoller Ergebnisse; doch findet man bei ihnen keine genügende Feststellung der Leuchtdauer, wie auch keine

---

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919; **66**, 229, 1921; **73**, 483, 1924; **76**, 109, 1925. A. J. Dempster, Phys. Rev. **15**, 138, 1920; Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923. J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 731, 1916.

[2]) O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

[3]) B. M. Bloch, ZS. f. Phys. **35**, 894, 1926.

[4]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **90**, 364, 1919; **91**, 92, 1924; Nature **93**, 32, 1914.

[5]) J. Stark, l. c.

[6]) Clement D. Child, Phil. Mag. **26**, 906, 1913; **31**, 139, 1916.

[7]) Normann H. Ricker, Phys. Rev. **17**, 195—226, 1921.

nähere Bestimmung des Gesetzes ihres Abklingens. Als Ausnahme sei auf eine Arbeit von Frl. Hayner[1]) hingewiesen.

Die Verfasserin suchte die Leuchtdauer von Quecksilberdampf nach dem Aufhören der Erregung zu bestimmen und gelangte zu Größen von der Ordnung 10^{-3} sec, jedoch unterliegt die von ihr angewendete Methode manchem Bedenken. Die Schwierigkeit solcher Messungen beruht in erster Reihe in der Kürze der Leuchtdauer. In der gegenwärtigen Arbeit wurde eine Methode[2]) angewandt, der das Hinwegreißen des Dampfes zugrunde liegt, wodurch man das Erlöschen nicht zeitlich, sondern räumlich beobachten kann.

In eine Quarzröhre (Fig. 1 a) von 40 cm Länge und 3 cm Breite wurde Quecksilber gebracht.

Den unteren Teil der Vorrichtung erhitzte man mittels zweier elektrischen Öfen O_1, O_2. Wegen der Druckdifferenz wurde der Dampf nach oben gerissen, um wieder als Flüssigkeit zurückzukehren. Die Vorrichtung war ununterbrochen mit Hochvakuumpumpen verbunden. Entladungen wurden zwischen zwei Elektroden E_1 und E_2, die sich in einem Abstand von 3 und 6 cm über der Quecksilberoberfläche befanden, hervorgerufen. Der Strom des leuchtenden Dampfes wurde durch eine Öffnung im Ofen von ungefähr 25 cm Länge und 1 cm Breite beobachtet.

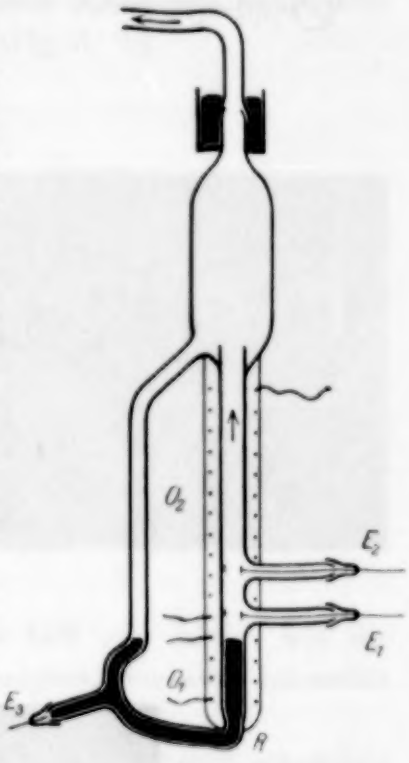


Fig. 1a.

Um die Abkühlung des Dampfes zu vermeiden, wurde die Öffnung mit Quarzplatten verschlossen. Der Heizdraht im Ofen war so gewickelt, daß er das Fenster nicht verdeckte. Die Geschwindigkeit des Dampfstromes wurde mittels photographischer Aufnahmen des durch oszillatorische Entladungen erregten Dampfes auf bewegten Platten bestimmt. Aus der Aufnahme (Fig. 2) ist leicht zu ersehen, daß der leuchtende Streifen zwischen den Elektroden die vertikale Richtung hat, während er über denselben deutlich geneigt ist. Die Geschwindigkeit der Platte wurde aus der Zahl der Aufleuchtungen in der Röhre bestimmt, die

[1]) L. Hayner, Phys. Rev. **23**, 294, 1924; **26**, 364, 1925; ZS. f. Phys. **35**, 365, 1926.

[2]) S. Pieńkowski, Bull. Acad. Pol. (A) 1924, S. 351.

durch einen Wechselstrom von bekannter Frequenz erregt wurden. Bei bekannter Geschwindigkeit der Platte war es möglich, aus dem Neigungswinkel des Streifens die Geschwindigkeit des Dampfes zu bestimmen.

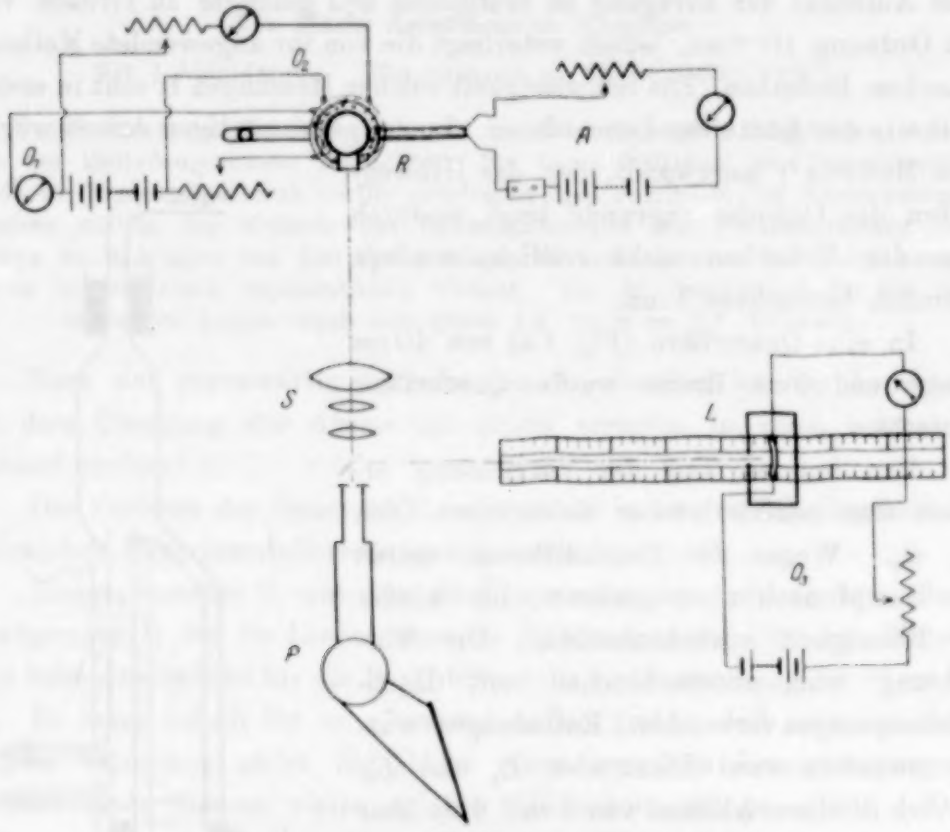


Fig. 1 b.

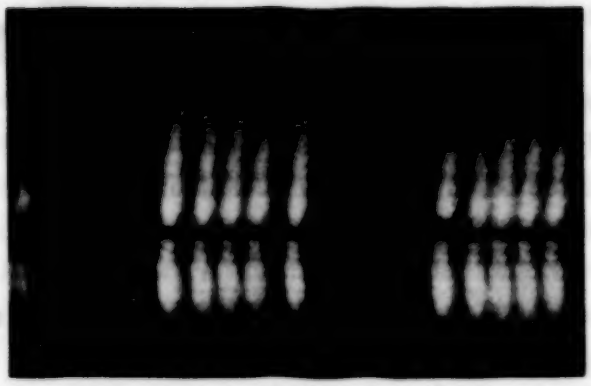


Fig. 2.

Die Neigung wurde durch Photometrieren der Platte (mittels eines selbstregistrierenden Mikrophotometers von Moll) in verschiedenen Höhen längst der Zeitachse ermittelt. Auf diese Weise erhielt man für die Geschwindigkeit den Wert 75 m/sec.

Um das Gesetz des Abklingens einzelner Spektrallinien zu ermitteln, wurde der Quecksilberdampf durch eine Hochspannungsbatterie von 620 Volt zum Leuchten erregt.

Das Licht aus dem Raume über den Elektroden wurde auf den Spalt des Quarzspektrographen P geworfen (Fig. 1 b). Bei großer Länge des Spaltes und genügender Verkleinerung des Bildes enthielten die Spektralaufnahmen einen recht großen Teil des leuchtenden Dampfstromes (bis 15 cm Länge). Auf diese Weise erhielt man direkt auf den Platten den Verlauf des Abklingens einzelner Linien (Fig. 3, A).

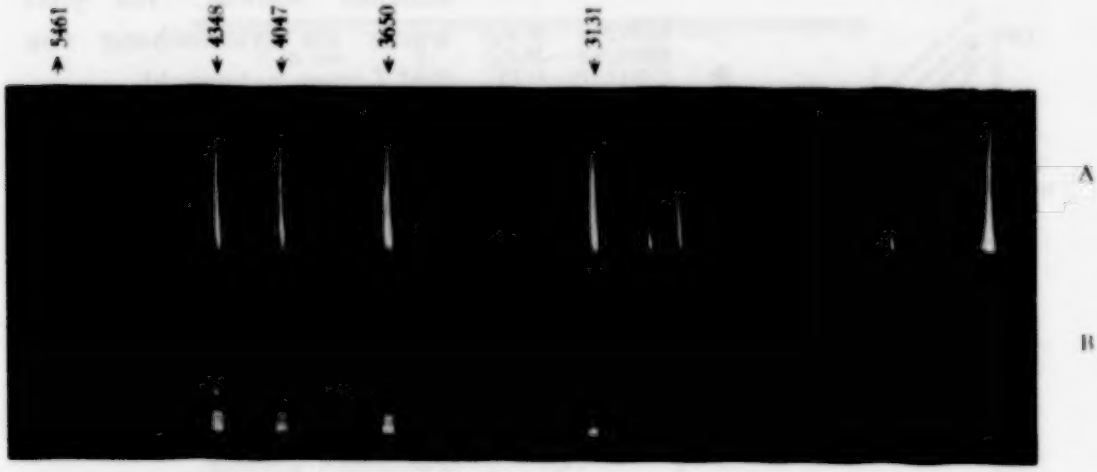


Fig. 3.

Der Einfluß des zerstreuten Lichtes war hier sehr klein; wie die Aufnahmen für die Geschwindigkeitsmessung zeigten, war seine Intensität im Vergleich zu der des Nachleuchtens sehr gering.

Das erhaltene Spektrum besteht aus Linien, die etwas gekrümmt sind. Deswegen mußte man die Platte längst des Spektrums (und nicht längst der Linien) in einer Reihe entsprechend gewählter Niveaus photometrieren. Die mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer (nach Moll) durchgeführten Messungen, lieferten Kurven der Plattendurchlässigkeit. Eine einfache Rechnung erlaubte die entsprechenden Schwärzungskurven zu bestimmen. Wie bekannt, ist die Schwärzung der Platte der Intensität des Lichtes nicht proportional. Der Zusammenhang zwischen ihnen ist durch das Schwarzschildsche Gesetz bestimmt. Der Wert von γ ist von der Plattensorte, der Art der Entwicklung und der Wellenlänge abhängig.

Um die Möglichkeit zu haben, das Gesetz der Auslöschung für verschiedene Wellenlängen festzustellen, war es notwendig, eine Methode von Lichtzeichen anzuwenden, die die Bestimmung von γ auch für das

Ultraviolett erlaubte. Auf derselben Platte (Fig. 3), welche zu den Aufnahmen diente, wurde das Quecksilberspektrum bei verschiedener Beleuchtungsstärke und gleicher Spaltbreite photographiert (Fig. 3, B). Die Beleuchtungsstärken wurden durch Verschieben einer Quarzlampe L auf der optischen Bank erzielt. Dabei wurde das Licht auf den Spalt des Spektrographen durch Spiegelung an einer unter dem Winkel von 45° aufgestellten Quarzplatte geworfen.

Durch Photometrieren dieser Spektren erhielt man die Durchlässigkeitskurven, auf Grund welcher man die Schwärzungskurven schon bestimmen konnte. Bis jetzt wurde die Auslöschung von fünf Linien untersucht.

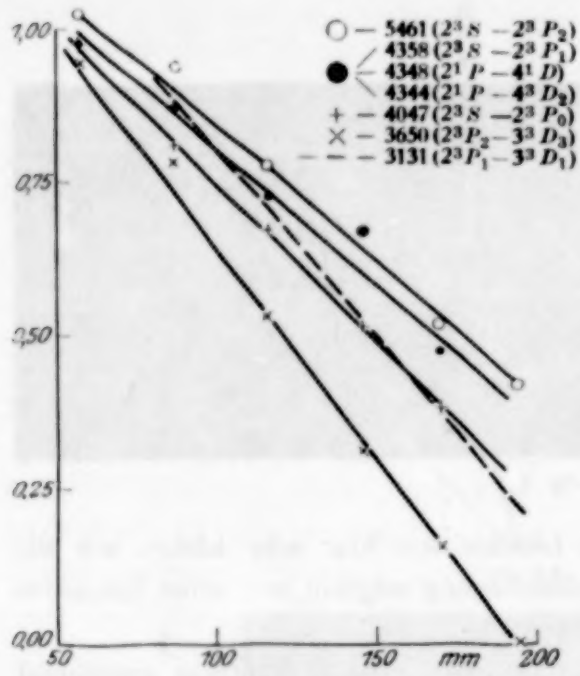


Fig. 4.

Wie die Abbildung (Fig. 4) zeigt, ist der Logarithmus der Lichtintensität eine lineare Funktion der Entfernung von der Kathode. Diese Ergebnisse stimmen also mit denen von Herrn Prof. Pieńkowski[1]) für die sichtbaren Quecksilberlinien erhaltenen überein.

Unter Berücksichtigung der angewandten Methode folgt, daß der zeitliche Verlauf der Auslöschung eine Exponentialfunktion sei. Am einfachsten könnte ein solches Gesetz der Auslöschung durch die Annahme erklärt werden, daß das Nachleuchten durch allmähliche Rückkehr der durch Entladung erregten Atome zum Normalzustand verursacht wird.

Die Zahl der abklingenden Atome in der Entfernung x wird

$$N = N_0 e^{-\alpha \frac{x}{v}},$$

wo v die Geschwindigkeit des Dampfes und α ein Koeffizient ist, der die Stabilität des erregten Zustandes charakterisiert. Die der ausgestrahlten Quantenzahl proportionale Lichtintensität, wird nach den vorhergehenden

[1]) l. c.

Annahmen der Zahl der in Zeiteinheit in einen entsprechenden Zustand übergehender Atome proportional sein:

$$J = K\frac{dN}{dt} = K_1 e^{-a\frac{x}{v}}.$$

Man kann weiter bei bekannter Dampfgeschwindigkeit die mittlere Lebensdauer der erregten Atome bestimmen. Die so berechneten Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Mittlere Lebensdauer der Leuchtträger einzelner Linien.

τ in sec	Linie	
$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	5461	$2\,^3S - 2\,^3P_2$
$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	4358	$2\,^3S - 2\,^3P_1$
	4347	$2\,^1P - 4\,^1D$
	4344	$2\,^1P - 4\,^3D_2$
$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	4047	$2\,^3S - 2\,^3P_0$
$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	3650	$2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$
$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	3132	$2\,^3P_1 - 3\,^3D_1$

Diese Dauer ist sehr groß im Vergleich mit derjenigen, welche man bei einem Elementarprozeß des Leuchtens vermuten konnte. Hier liegt wohl die Hauptschwierigkeit des Problems. Die große Dampfdichte läßt kaum die Vermutung zu, daß hier die jetzt bekannten metastabilen Zustände, welche die Ursache der langsamen Auslöschung erklären könnten, vorhanden sein mögen.

Es sei darauf hingewiesen, daß man in der Literatur[1]) noch größere Werte für die Zeitdauer der Erregung eines einzelnen Atoms findet, sogar bis 0,01 bis 0,9 sec[2]).

Ein Versuch, ein so langes Nachleuchten durch die mit der Rekombination der Ionen verbundene Erregung zu erklären, erweist sich als unmöglich.

---

[1]) Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913; Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, ebenda **14**, 1168, 1913; Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **65**, 143, 1921; G. Joos und O. Dinckelacker, ebenda **71**, 204, 1923; G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922; H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921; Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920; R. C. Tolman, Phys. Rev. **23**, 699, 1924; Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **108**, 262, 1925; A. J. Dempster, Astrophys. Journ. **59**, 142, 1924; H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925; H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925; H. B. Dorgelo. Physica **5**, 429, 1925; K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925, K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 687, 1925.

[2]) E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 521, 1919.

Wie Franck und Jordan[1]) zeigten, ist eigentlich die Existenz eines solchen Leuchtens noch nicht sichergestellt. In dem Falle der hier besprochenen Untersuchungen, würde diese Anschauung mit der Tatsache nicht übereinstimmen, indem eine größere Zahl von Ionen längere Zeit vorhanden ist, als die von uns berechnete Dauer des Leuchtens beträgt.

Außerdem würde die Annahme der Rekombination nicht mit einer linearen Abhängigkeit des Logarithmus der Intensität von der Entfernung im Einklang stehen.

Es scheint, daß eine Beschränkung der Rekombination bis zur bloßen Neutralisierung der Ionen durch freie Elektronen noch nicht zu einer linearen Funktion führen würde.

Außer der Annahme des Vorhandenseins langdauernder Zustände und der denkbaren Rolle einer Rekombination ergibt sich noch die Möglichkeit, an vielfache Erregungen auch über dem Entladungsraum in der leuchtenden Masse zu denken.

Eine nähere experimentelle Untersuchung des letzten Problems ist Gegenstand weiterer Forschungen.

Zum Schlusse möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. St. Pieńkowski, für seine Anregung zu dieser Arbeit, seinen Rat und sein ständiges Interesse an ihrem Fortgang meinen innigsten Dank aussprechen.

Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Universität, Dez. 1926.

---

[1]) J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Struktur der Materie. III. Kap. VI, § 1 u. 5.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.)

Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Diffusion in Lösungen.

Von **Ernst Ullmann** in Prag.

Mit 8 Abbildungen. — (Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

Es wird eine Verbesserung der Fürthschen Methode zur Messung der Diffusion angegeben und mit ihrer Hilfe werden Diffusionskoeffizienten von kolloiden und kristalloiden Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und von verschiedenen Zusätzen bestimmt. Das klassische Diffusionsgesetz wird an sehr konzentrierten Lösungen nicht bestätigt gefunden und die verbesserte Form desselben aufgesucht.

§ 1. Einleitung. In einem Vortrag auf dem 3. deutschen Physikertag in Danzig hat R. Fürth[1]) darauf hingewiesen, daß die bisherigen Methoden zur Messung der Ausbreitung gelöster Stoffe durch Diffusion in mehrfacher Hinsicht sowohl vom theoretischen als auch vom experimentellen Standpunkt mangelhaft sind. Der Hauptmangel in theoretischer Beziehung besteht darin, daß alle Methoden zur Auswertung der Messungen von vornherein ein bestimmtes Diffusionsgesetz zugrunde legen müssen, und zwar in der Regel das bekannte Diffusionsgesetz von Fick[2]), das besagt, daß ceteris paribus der Diffusionsstrom dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Dieses Gesetz ist aus ziemlich rohen und wenig variierten Versuchen abgeleitet und kann daher nur den Charakter einer ersten Annäherung in Anspruch nehmen. Versucht man, es theoretisch zu fundieren, so findet man, daß es nur für stark verdünnte Lösungen gelten kann, wie weiter unten noch näher ausgeführt wird. Es erscheint also unumgänglich nötig, zunächst einmal mit Hilfe einer Methode, die von vornherein keine bestimmte Annahme über die Gestalt des Diffusionsgesetzes macht, die wahre Form dieses Gesetzes festzustellen, um dann auf einem sicheren Boden weiterarbeiten zu können.

Im Hinblick auf das Experiment liegen die Hauptschwierigkeiten der bisherigen Methoden[3]):

1. in der äußerst langen Versuchsdauer eines Diffusionsversuches,
2. in der komplizierten Versuchsanordnung sowie vor allem
3. in der Schwierigkeit, während eines Diffusionsversuches die Temperatur in der ganzen Apparatur peinlich konstant zu halten.

---

[1]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925.

[2]) A. Fick, Pogg. Ann. **94**, 59, 1855.

[3]) Bezüglich der älteren Methoden vgl. unter anderem Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. 1, 2, Artikel Diffusion.

Diese Mängel beseitigt die Fürthsche Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gefärbter Lösungen oder gelöster Farbstoffe [1]). Die Methode hat den Vorteil gegenüber den früheren Methoden, daß die Beobachtungsdauer auf kurze Zeiten (5 bis 30 Minuten) reduziert wird. Der Kunstgriff, der hier angewendet wird, ist der, daß man die Diffusion statt wie bisher makroskopisch, nun mikroskopisch beobachtet; es folgt aus Dimensionsgründen, daß sich die Beobachtungsdauer T bei Verkleinerung der Abmessungen X des Diffusionsgefäßes so verkürzt, daß dabei die Größe X^2/T ungefähr konstant bleibt; d. h. aber, man kann die Beobachtungsdauer auf ein Zehntausendstel reduzieren, wenn man die x hundertmal so klein macht. Somit kann man also erreichen, daß die Beobachtungsdauer von einigen Tagen auf einige Minuten verkürzt wird.

Da ferner nach dieser Methode der Verlauf der Diffusion direkt zeitlich verfolgt werden kann, ist es nicht nötig, für die Auswertung der Messungen ein Gesetz von vornherein anzunehmen, man hat vielmehr die Möglichkeit, aus den Beobachtungen selbst dieses Gesetz zu ermitteln.

Nachdem die Brauchbarkeit der Methode von Fürth [1]) selbst in der zitierten Arbeit bereits durch Vorversuche erwiesen worden ist, erschien es möglich mit ihrer Hilfe den Versuch zu machen, die eingangs erwähnten Lücken und Schwierigkeiten zu beseitigen. Auf eine Anregung und mit freundlicher Unterstützung von Herrn Fürth habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen, was im folgenden näher ausgeführt werden soll.

Es sollen zunächst einige technische Verbesserungen an der Methode selbst und dann die damit erzielten Resultate besprochen werden.

§ 2. Die Methode. Das Prinzip der Methode ist von Fürth in der zitierten Arbeit bereits besprochen (es ist die erste der dortselbst mitgeteilten beiden Möglichkeiten).

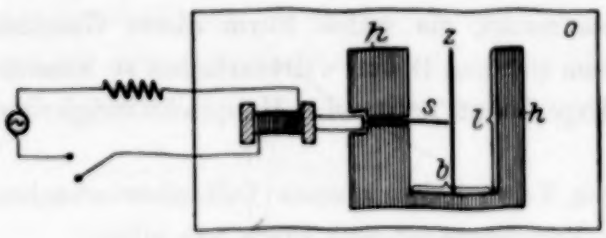


Fig. 1.

Im folgenden soll zunächst die Beschreibung des von mir verwendeten Diffusionsgefäßes gebracht werden. Fig. 1 zeigt uns eine Abbildung desselben. Auf einem Objektträger o wurde ein aus zwei Teilen bestehender Hartgummirahmen h von 1 mm Dicke aufgeklebt. Die so entstandene Kammer wurde mit einem dünnen Zelluloidstreifen z von 0,25 mm

[1]) R. Fürth, l. c.

Stärke in zwei Teile geteilt. Zu diesem Zwecke wurde der Objektträger mit einem Diamanten fein geritzt und der Streifen in diese Ritze mit Kanadabalsam eingekittet. Parallel zum Objektträger wurde das Diffusionsgefäß durch ein dünnes Deckglas verschlossen, auf welchem mit Kanadabalsam drei weitere Stücke Deckglas nach Fig. 2 aufgeklebt waren, welche einerseits zur Befestigung des Zelluloidstreifens dienten, andererseits zur Führung des Schiebers S. Der aus Zelluloid von 0,25 mm Stärke hergestellte (etwa 12 mm lange) Schieber ist an einem eisernen Stift befestigt, der genau in eine mit isoliertem Draht bewickelte Spule hineinpaßt. Die beiden Enden des Drahtes waren unter Zwischenschaltung eines Widerstandes und eines Tasters an die Wechselstromlichtleitung (120 Volt) angeschlossen. Durch Drücken auf den Knopf des Tasters wurde der Strom geschlossen, dadurch wurde der Eisenstift in das Innere der Spule elektromagnetisch hineingezogen und damit automatisch der Schieber S, der die linke Hälfte der Diffusionskammer noch einmal halbierte, herausgezogen. Die Dimensionen der Diffusionskammer betragen: $l = 20$ mm, $b = 7$ mm und $d = 1$ mm.

Fig. 2.

Was nun die Ausführung der eigentlichen Messung anbelangt, so geht man wie folgt vor: Man füllt den unteren Teil der linken Hälfte der Diffusionskammer mit der Ausgangslösung von der Konzentration c_0 und schichtet darüber das reine Lösungsmittel (Wasser), wobei die beiden Medien durch den beweglichen Schieber S voneinander getrennt sind. Der rechte Teil der Diffusionskammer wird mit einer bestimmten Verdünnung v der Ausgangskonzentration c_0 gefüllt, also z. B. mit einer Lösung von der Konzentration $c_0/4$ oder $c_0/8$. Diese ganze Anordnung wurde dann in vertikaler Stellung auf den Tisch eines horizontal gestellten Reichertschen Mikroskops aufmontiert[1]). Gearbeitet wurde mit der schwächsten Vergrößerung (40fache Vergrößerung). Als Okular wurde ein Zeisssches Okularschraubenmikrometer verwendet, dessen Gesichtsfeld durch eine Blende bis auf einen sehr schmalen Horizontalstreifen ausgeblendet wurde. Dieser schmale Streifen kann durch Drehen an der Schraube des Mikrometers vertikal durch das Gesichtsfeld hindurch bewegt werden. Die jeweilige Stellung des Streifens ist an einem Okularmikrometer ablesbar. Durch Vergleich mit einem Objektmaßstab wurde festgestellt, daß 24 Skalenteile desselben 1 mm entsprachen. Um

[1]) Für die Überlassung des Mikroskops, sowie der benutzten Chemikalien bin ich Herrn R. Keller, Prag, zu großem Danke verpflichtet.

zu messen, hat man also folgendes zu tun: Man stellt den Spalt im Okularmikrometer genau auf den Schieber ein (dabei ist der Spalt durch die Zwischenwand z in zwei gleiche Teile geteilt). Dann wird der Schieber elektromagnetisch herausgezogen und der Diffusionsvorgang beginnt. Das Fortschreiten der Diffusion wird dabei so verfolgt, daß man den Spalt so lange verschiebt, bis beide Hälften rechts und links von z gleich hell erscheinen. Diese Einstellungen werden häufig wiederholt und immer die jeweiligen x-Werte und t-Werte aufgezeichnet (t wird an einer Stoppuhr abgelesen, die im Moment des Herausziehens des Schiebers in Bewegung gesetzt wird; x ist, wie bereits einmal erwähnt, an der Stellung des Spaltes im Okularmikrometer ablesbar).

Wie man sieht, kommt es also bei dieser Methode darauf an, die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer bestimmten Konzentration zu messen. Man bestimmt also x als Funktion von t bei konstantem c. Aus den angestellten Versuchen bei schwachen Konzentrationen, sowie aus den Messungen von Fürth ergibt sich, daß die experimentellen Kurven Gerade sind, wenn man x als Funktion von $\sqrt{t}$ aufträgt. Es gilt also die Beziehung $x = m\sqrt{t}$, wobei m durch die Neigung der Geraden gegeben ist.

Wir wollen nun noch zeigen, daß auch die Theorie bei Zugrundelegung des Fickschen Gesetzes zu demselben Resultat führt. Nach diesem gilt bekanntlich für geringe Konzentrationen die folgende Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{1}$$

worin D den „Diffusionskoeffizienten" bezeichnet, der nach der besagten Theorie eine Konstante sein soll.

Aus der zitierten Fürthschen Abhandlung ergibt sich als Lösung dieser Differentialgleichung für unendlich lange Diffusionsgefäße der folgende Ausdruck:

$$c = \frac{c_0}{2}\left[1 - \varphi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right)\right], \tag{2}$$

worin

$$\varphi(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-\xi^2}\,d\xi$$

eine Abkürzung für das Gausssche Fehlerintegral darstellt. Die Lösung für endliche Diffusionsgefäße läßt sich auch in Form von Fourier-Reihen angeben, aber da sich das gesamte Beobachtungsgebiet nur auf eine kleine

Umgebung der Halbierungslinie der Diffusionskammer beschränkte und hier der Einfluß der Begrenzungslinie noch nicht auftrat, wie sich aus den Fürthschen Beobachtungskurven (siehe zitierte Abhandlung) ergibt, so können wir für unsere Zwecke als Lösung die obige Gleichung heranziehen. Daraus folgt aber

$$\left(1-\frac{2c}{c_0}\right) = \varphi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{oder} \quad \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \varphi^*\left(1-\frac{2c}{c_0}\right),$$

wenn wir mit φ^* die zu φ inverse Funktion bezeichnen. ($c/c_0 = v$ stellt eine gewisse Verdünnung der Ausgangskonzentration c_0 dar.) Somit ergibt sich aber

$$x = \sqrt{t}\left\{2\sqrt{D}\,\varphi^*\left(1-\frac{2}{v}\right)\right\}, \tag{3}$$

d. h. wieder, daß x proportional zu $\sqrt{t}$ ist. Für kleinere Konzentrationen besteht also vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Da φ^* aus Tabellen ablesbar ist, v bekannt ist und t und x experimentell bestimmbar sind, so ergibt sich daraus die Möglichkeit, D genau zu bestimmen

$$D = \frac{x^2}{4t\left[\varphi^*\left(1-\frac{2}{v}\right)\right]^2}. \tag{4}$$

§ 3. Die Messungsergebnisse. Es wurden nach dem beschriebenen Verfahren zunächst in Ergänzung der Messungen von Fürth einige kolloide Farbstofflösungen auf ihre Diffusion hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen an anderer Stelle ausführlich besprochen werden, da sie vornehmlich für den Kolloidforscher von Interesse sind; hier soll nur das Erwähnung finden, was von allgemeinerem Interesse ist.

Aus den Kurven, die die Abhängigkeit des x von $\sqrt{t}$ für verschiedene Konzentrationen zeigen, und von denen die Fig. 3 ein Beispiel gibt, ist zu ersehen, daß innerhalb der Grenzen, die für die Konzentration bei kolloiden Lösungen in Betracht kommen, d. h. bis zu etwa $^1/_2$ Proz. die x-$\sqrt{t}$ Kurven Gerade sind, also in der Tat das Ficksche Gesetz genau gilt. Aus dem Neigungswinkel dieser Kurven läßt sich gemäß Formel (4) der Diffusionskoeffizient D leicht berechnen.

Um ein Maß für die Genauigkeit der Methode zu gewinnen, wurde aus einigen Beobachtungsreihen der mittlere Fehler in D empirisch berechnet. Es ergab sich im Durchschnitt für eine aus 4 bis 6 Beobachtungen bestehende Reihe, die 10 bis 20 Minuten dauerte, ein

mittlerer Fehler in D von 3 bis 6 Proz., woraus ersichtlich ist, daß man schon durch recht kurze Beobachtungsreihen die Diffusionskoeffizienten mit bemerkenswerter Genauigkeit erhält.

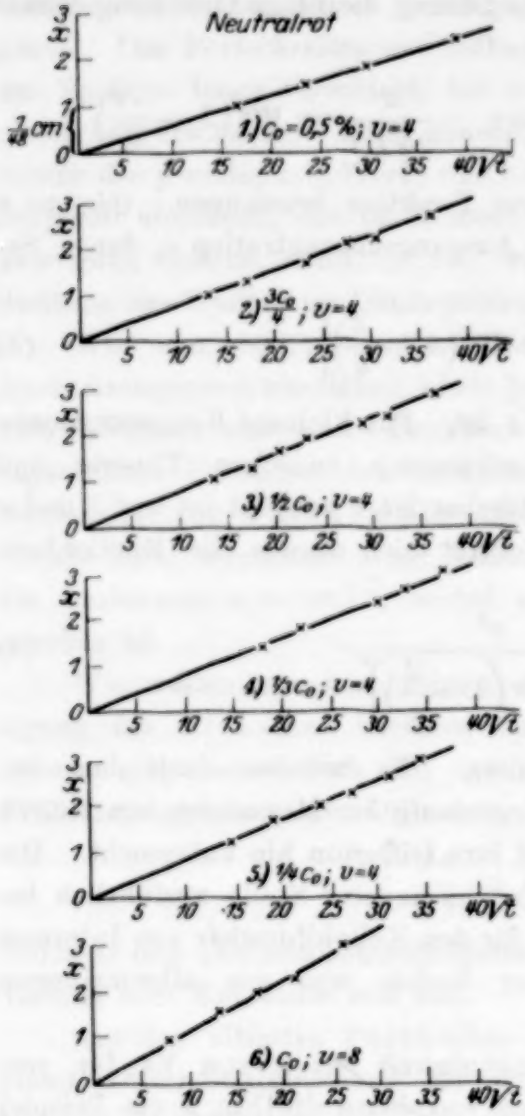


Fig. 3.

Da nach Einstein[1]) der Diffusionskoeffizient kolloider Lösungen mit der Größe der Teilchen (bzw. genauer gesagt mit dem Durchmesser der kugelförmig gedachten Partikel) in einfacher Weise zusammenhängt durch die Formel

$$D = \frac{R}{N} T \frac{1}{6 \pi \xi a}, \qquad (5)$$

worin R die absolute Gaskonstante, N die Loschmidtsche Zahl, T die absolute Temperatur, ξ die innere Reibung des Lösungsmittels und a den Partikelradius bedeutet, kann man aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten sofort die Teilchengröße (den Dispersitätsgrad) der betreffenden Lösung berechnen, was für die Kolloidphysik von großer Bedeutung ist.

Es zeigte sich nun, daß D und hiermit auch der Teilchenradius a von der Konzentration der Lösung stark abhängig ist, derart, daß die Teilchengröße mit steigender Konzentration wächst, was auf eine Zusammenballung oder Koagulation der Teilchen zurückzuführen ist. Die gefundene Abhängigkeit ersieht man für einige untersuchte Lösungen aus der Tabelle 1 und der zugehörigen Fig. 4. Sie beziehen sich auf die Vergleichskonzentration $v = 4$ und die Temperatur 18° C.

Gemäß der ursprünglichen Annahme von Fick ist der Diffusionskoeffizient einer Lösung eine Konstante und daher von der Konzentration

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 549—560, 1905.

Tabelle 1.

c_0 Proz.	c Proz	Neutralrot		Trypanrot	
		$10^6 \cdot D$	$10^8 \cdot a$	$10^6 \cdot D$	$10^8 \cdot a$
1/2	0,125	1,87	10,5	1,93	10,15
3/8	0,094	2,44	8,05	—	—
1/4	0,062	2,82	6,96	2,12	9,26
1/6	0,042	3,05	6,45	2,32	8,45
1/8	0,031	3,38	5,8	2,52	7,66
0	0,000	**4,3**	**4,6**	**3,5**	**5,6**

unabhängig. In der Tat basiert die klassische auf der Differentialgleichung (1) aufgebaute analytische Theorie der Diffusion darauf, daß D eine Konstante ist. Die angeführten Resultate zeigen nun, daß wir

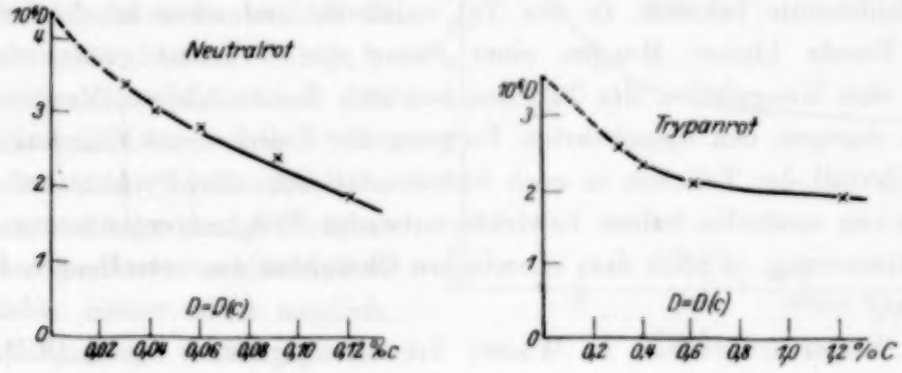


Fig. 4.

genötigt sind, D als Funktion der Konzentation anzunehmen. Die Differentialgleichung bekommt dann die Gestalt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right), \tag{6}$$

deren Lösungen natürlich unter denselben Randbedingungen anders lauten werden, als die der Differentialgleichung (1)[1]. Nun zeigen uns aber die Kurven der Fig. 3, daß die Beziehung $x = m\sqrt{t}$ bei allen untersuchten Lösungen streng erfüllt ist, was wohl auf den Umstand zurückzuführen ist, daß während einer Messung bei konstantem c gearbeitet wird, der Diffusionskoeffizient also als Konstante angesehen werden kann. Wir sind daher berechtigt, die Resultate nach der Formel (4) auszuwerten. Die erhaltenen D gehören dann zu der verwendeten Vergleichs-

[1]) Eine Lösung der Differentialgleichung (6) unter den hier geltenden Randbedingungen ist von Boltzmann angegeben worden. Wied. Ann. **53**, 959, 1894.

konzentration. Da für alle angeführten Messungen $v = 4$ genommen worden war, beziehen sich die gemessenen D-Werte auf $c_0/4$. Diese Zahlen sind in den Tabellen 1 und 2 in der zweiten Spalte unter c angegeben.

Die Kurven der Fig. 4 lassen sich, wie man sieht, unschwer bis auf $c = 0$ extrapolieren, so daß man aus ihnen auch die Werte des Diffusionskoeffizienten für unendliche Verdünnung entnehmen kann, denen theoretisch eine besondere Wichtigkeit zukommt. Sie sind in den Tabellen ebenfalls unter $c = 0$ eingetragen.

Es wurde ferner die Änderung von D und damit von c in Abhängigkeit von Zusätzen kleiner Mengen von Elektrolyten zu den untersuchten Lösungen gemessen. Ohne auf die Resultate im einzelnen einzugehen, sei hier nur erwähnt, daß ein solcher Einfluß, wie in der Kolloidchemie bekannt, in der Tat existiert, und zwar in dem Sinne, daß Zusatz kleiner Mengen einer Säure die Teilchen größer macht, d. h. eine Koagulation der Teilchen bewirkt, Zusatz kleiner Mengen von Base dagegen den umgekehrten Vorgang der Teilchenverkleinerung oder den Zerfall der Teilchen in noch kleinere Gebilde: die Peptisation. Zusätze von neutralen Salzen bewirken entweder Teilchenvergrößerung oder Verkleinerung, je nach dem chemischen Charakter des betreffenden Farbstoffes.

Weiter wurde ein in Wasser kristalloid gelöster Stoff ($KMnO_4$) untersucht und auch hier die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration bestimmt. Es wurde hier mit folgenden Ausgangskonzentrationen gearbeitet:

1. $c_0 = 4$ Proz.,	2. $c_1 = 2$ Proz.,	3. $c_2 = \frac{3}{2}$ Proz.,
4. $c_3 = 1$ „	5. $c_4 = \frac{3}{4}$ „	6. $c_5 = \frac{2}{3}$ „
7. $c_6 = \frac{1}{2}$ „	8. $c_7 = \frac{1}{3}$ „	9. $c_8 = \frac{1}{4}$ „

Als Vergleichskonzentration wurde wie bisher $v = 4$ genommen. Die Messungen ergaben die folgenden Werte:

Tabelle 2.

c_0 Proz.	c Proz.	$10^6 \cdot D$ $KMnO_4$	c_0 Proz.	c Proz.	$10^6 \cdot D$ $KMnO_4$
4	1,000	4,35	$^2/_3$	0,167	9,1
2	0,500	4,95	$^1/_2$	0,062	9,7
$^3/_2$	0,375	5,57	$^1/_3$	0,042	11,1
1	0,125	6,35	$^1/_4$	0,031	12,2
$^3/_4$	0,187	8,0	0	0,000	**15,2**

Aus diesen Messungen entnimmt man, daß der Diffusionskoeffizient auch für molekulare Lösungen keine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentration ist. Man kann so mit ziemlicher Genauigkeit die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration feststellen. Dies veranschaulicht am besten Fig. 5. Man sieht, daß der Diffusionskoeffizient mit wachsender Konzentration abnimmt, und zwar stärker als linear.

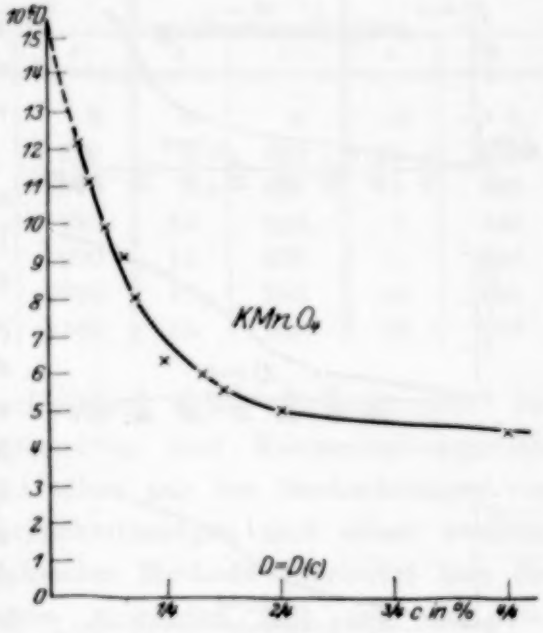


Fig. 5.

Die Tatsache, daß der Diffusionskoeffizient von Elektrolytlösungen eine Funktion der Konzentration ist, ist bereits seit langem bekannt und durch Messungen zahlreicher Beobachter an verschiedenen Stoffen belegt [1]). Infolge der Kompliziertheit und Langwierigkeit der verwendeten Methoden sind jedoch für jede Substanz nur sehr wenige Konzentrationen gemessen worden und es war daher bisher nicht möglich, eine vollständige Abhängigkeitskurve der D von der Konzentration über einen großen Bereich dieser Größe aufzunehmen, wie es hier am Beispiel des $KMnO_4$ gezeigt ist.

Aus der Fig. 5 läßt sich wieder leicht der Wert von D für unendliche Verdünnung extrapolieren, für den man gemäß Tabelle 2 $D = 15{,}2 \cdot 10^{-6}$ erhält. Diesem Werte kommt wiederum eine besonders einfache theoretische Bedeutung zu, da er nach der Theorie von Nernst [2]) sich aus den bekannten absoluten Ionenbeweglichkeiten des Kalium- und des Permanganations berechnen lassen muß.

Nennen wir dieselben u bzw. v und den osmotischen Druck, der einer Konzentration von einem Grammolekül pro Kubikzentimeter entspricht P_0, dann gilt nach Nernst für den Diffusionskoeffizienten die Formel

$$D = 2 P_0 \frac{u v}{u + v}. \qquad (7)$$

[1]) Eine Zusammenstellung der älteren Versuche findet man in dem zitierten Artikel des Winkelmannschen Handbuches. Bezüglich des bekannten Zahlenmaterials vergleiche Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1, Tabelle 68 b.

[2]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. 2, 613, 1888.

Setzt man hierin für 18° C: $2P_0 = 5{,}19 \cdot 10^{-7}$, $u = 73{,}2$, $v = 52{,}5$[1]), so erhält man $D = \mathbf{15{,}9 \cdot 10^{-6}}$, was mit dem obigen Wert innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen übereinstimmt.

Die Abnahme von D mit wachsender Konzentration erklärt sich nach derselben Formel offenbar durch die Abnahme der Werte von u und v (wahrscheinlich als Folge von wachsender Hydratation der Ionen), zum Teil auch wohl durch die Bildung von Ionenkomplexen.

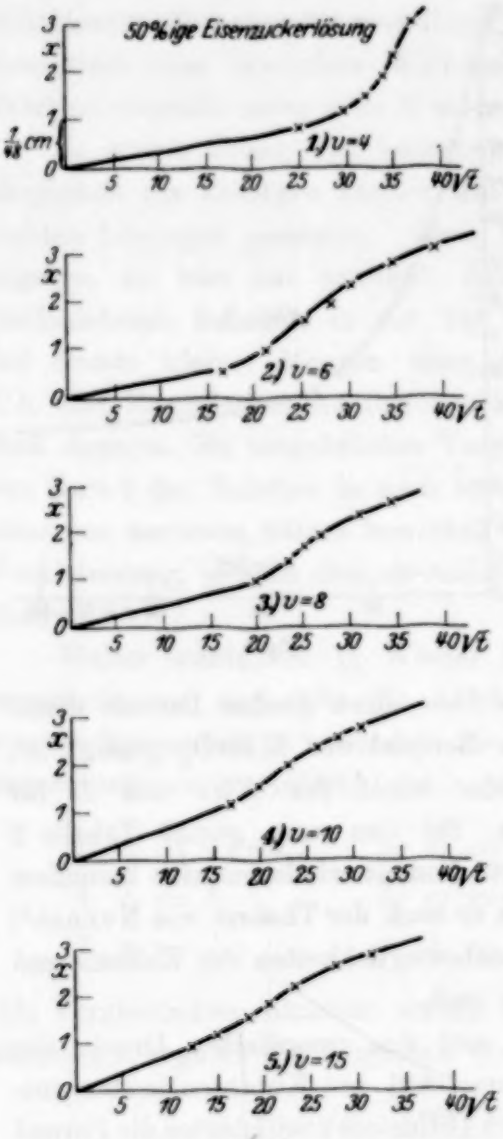


Fig. 6.

Aus den angeführten Versuchsergebnissen ersehen wir, daß für Lösungen mit kleiner Konzentration die Ficksche Annahme der Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Konzentrationsgefälle, wenn auch mit einem von der Konzentration abhängigen Proportionalitätsfaktor, gilt. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob diese Beziehung auch in sehr stark konzentrierten Lösungen besteht oder durch eine kompliziertere Beziehung zwischen dem Diffusionsstrom Q und $\partial c/\partial x$ zu ersetzen wäre.

Es wurden daher, analog den früheren Messungen, solche an Eisenzucker (Ferrum oxydatum saccharatum solubile, Merck) angestellt, einer von den wenigen hierzu brauchbaren Substanzen, da sie sehr stark konzentrierbar und gleichzeitig gefärbt sein muß. Es wurde an zwei Ausgangslösungen von verschiedener Konzentration ($c_0 = 50$ Proz.; $c_0 = 40$ Proz.) gearbeitet. Zunächst zeigten die Versuche, daß, wenn man für irgend eine Vergleichslösung, z. B. $v = 4$, ähnlich wie früher x als Funktion von $\sqrt{t}$ aufzeichnete, die Beobachtungskurven (Fig. 6) sehr

[1]) Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tabelle 217, 1923.

stark von Geraden abwichen; das gibt uns also den experimentellen Beweis dafür, daß die Ficksche Theorie für starke Konzentrationen nicht mehr gilt.

Tabelle 3. Eisenzucker (t in sec, x in $^1/_{240}$ cm).

$v = 4$		$v = 6$		$v = 8$		$v = 10$		$v = 15$	
x	t	x	t	x	t	x	t	x	t
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	620	4	360	5	370	6	300	6	240
6	860	7	540	7	540	7,5	400	8	360
8	1020	9	600	9	780	10	520	9	440
10	1150	11	700	10	900	12	670	11	600
12	1220	13	900	11	1020	13	780	13	780
15	1380	15	1120	13	1180	15	960	14	980

Daß in der Tat bei Zuckerlösungen hoher Konzentration die Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Konzentrationsgefälle nicht mehr erfüllt sein kann, geht schon aus den Beobachtungen von Fürth (l. c.) hervor, der an Rohrzuckerlösungen nach seiner zweiten, von der hier verwendeten abweichenden Methode gearbeitet hat, die sich auch auf ungefärbte Lösungen anwenden läßt und die zwar auch sehr kleine Diffusionsgefäße benutzt, aber nicht so genaue Resultate liefert als unsere Methode. Aus der Diskussion der erhaltenen Kurven schließt er, daß bei diesen Lösungen weder der Diffusionskoeffizient konstant noch das Ficksche Gesetz erfüllt ist. Die zu geringe Genauigkeit der Methode gestattet jedoch nicht, das wahre Gesetz zu ermitteln.

§ 4. Das Diffusionsgesetz für konzentrierte Lösungen. Die Tabelle 3 und die Kurven der Fig. 6 liefern nun ein genügend exaktes Material, um daraus die richtige Beziehung zwischen Q und $\partial c/\partial x$ experimentell abzuleiten. Dabei wurde der folgende Gedankengang verfolgt: Man bestimmt

$$c = c(t) \text{ bei konstantem } x$$

und

$$c = c(x) \text{ bei konstantem } t.$$

Diese Kurven lassen sich leicht daraus bestimmen, daß man für möglichst viele Vergleichskonzentrationen x als Funktion von t nach dem Muster von Fig. 6 bestimmt.

Aus diesen so erhaltenen Kurvenscharen lassen sich ferner die folgenden Kurvenscharen herleiten, und zwar

$\frac{\partial c}{\partial x}$ als Funktion von x für konstantes t,

$\frac{\partial c}{\partial x}$ als Funktion von t für konstantes x,

$\frac{\partial c}{\partial t}$ als Funktion von x für konstantes t,

$\frac{\partial c}{\partial t}$ als Funktion von t für konstantes x.

Nun gilt doch die Beziehung $\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} Q$ oder für den eindimensionalen Fall $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x}$. Daraus kann man durch Integration nach x für konstantes t den Diffusionsstrom Q berechnen. Die auftretende Integrationskonstante kann durch die Bedingung bestimmt werden, daß der Diffusionsstrom im Unendlichen verschwinden muß. Wenn wir also von x bis ∞ integrieren, wobei x die Stelle ist, wo der Diffusionsstrom bestimmt werden soll, so ergibt uns

$$-\int_x^\infty \frac{\partial c}{\partial t}\, dx = \int_\infty^x \frac{\partial c}{\partial t}\, dx$$

direkt die gewünschte Größe Q. Da uns aber die Beobachtungskurven nur bis zu einer endlichen Grenze vorliegen, so müssen wir sie bis Unendlich ergänzen. Das geschieht auf Grund folgender Betrachtungsweise. Wenn wir die Beobachtungskurven, die x als Funktion von $\sqrt{t}$ darstellen, zeichnen, so zeigt sich doch, daß sie zunächst sehr stark von Geraden abweichen, aber im weiteren Verlauf wieder geradlinig werden. Das bedeutet nun aber, daß von dieser betreffenden Stelle an wieder angenähert das Ficksche Gesetz erfüllt sein wird und wir können also die Beobachtungskurven durch solche ersetzen, welche die Ficksche Theorie in diesem Falle liefern würde. Das ergibt aber Kurven von der Gestalt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = f(x) = A x e^{-Bx^2}.$$

Da man nun an den zu ergänzenden Beobachtungskurven $f(x)$ und $f'(x)$ an der Stelle, wo die Kurve endigt, leicht bestimmen kann, so kann man daraus A und B errechnen und die Ergänzungskurve eindeutig bestimmen und dann die obenerwähnte Integration durchführen.

Wir kennen also nun: $c(x,t)$, $\frac{\partial c}{\partial x}(x,t)$ und $Q(x,t)$. Daraus ist es prinzipiell möglich, $Q\left(c, \frac{\partial c}{\partial x}\right)$ zu bestimmen, wenn man in $Q(x,t)$ vermöge der beiden ersten Gleichungen x und t eliminiert. Man kann versuchen, Q in eine Potenzreihe nach steigenden Potenzen von $\partial c/\partial x$ zu entwickeln, wobei die Koeffizienten dieser Entwicklung noch Funktionen von c sind und eventuell nach dem zweiten oder dritten Gliede der Entwicklung abbrechen, wenn dann eine gewünschte Genauigkeit bereits erreicht wurde. Wenn dieser so eingeschlagene Weg richtig ist, so muß sich für gleiche c-Werte, wenn man sich Q als Funktion von $\partial c/\partial x$ aufträgt, stets die gleiche Kurvenschar ergeben, einerlei, auf welcher Ausgangslösung die Messungen und Berechnungen beruhten. Alle diese angegebenen Operationen wurden mit den beiden Eisenzuckerlösungen durchgeführt und dabei folgende fünf Vergleichskonzentrationen verwendet: 1. $v = 4$; 2. $v = 6$; 3. $v = 8$; 4. $v = 10$; 5. $v = 15$. Die Resultate sind in Anbetracht der sich ergebenden Fehlerquellen als sehr zufriedenstellend zu bezeichnen.

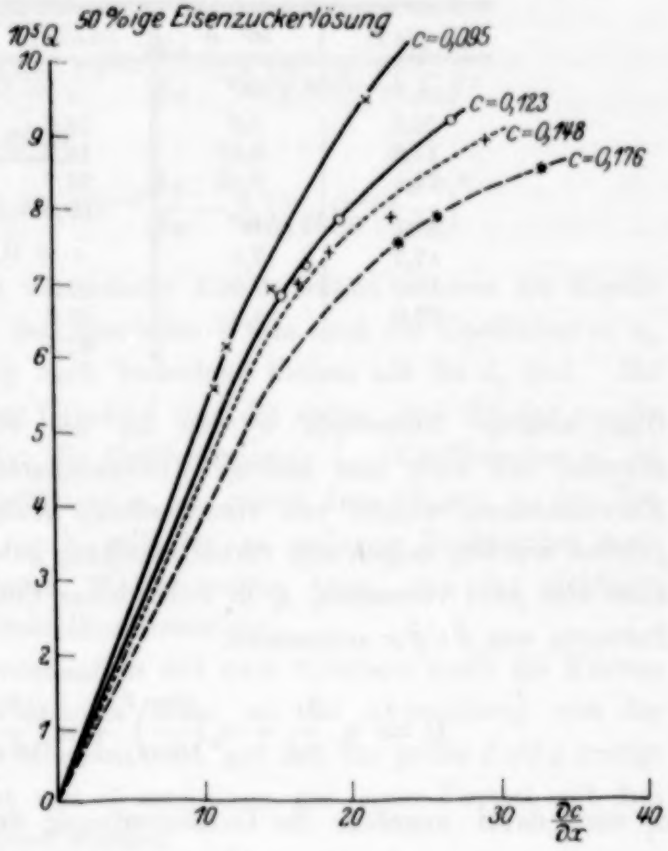


Fig. 7.

In Praxi wurde nun nach dem angedeuteten numerisch-graphischen Verfahren auf Grund der in den Kurven der Fig. 6 enthaltenen und in der Tabelle 3 niedergelegten Beobachtungsdaten die Berechnung durchgeführt. Die Zwischenresultate mögen aus Platzmangel hier nicht wiedergegeben werden. Wir geben als Resultat die Kurvenschar der Fig. 7 und die Tabelle 4, die die gewünschte Abhängigkeit $Q\left(c, \frac{\partial c}{\partial x}\right)$ wiedergeben.

Aus dieser Figur ist ersichtlich, daß für schwache Konzentrationen die Kurven ziemlich geradlinig verlaufen und für starke Konzentrationen immer stärker von Geraden abweichen, oder wieder eine Bestätigung dafür, daß die Ficksche Theorie nur für schwache Konzentrationen gilt.

Tabelle 4.

$\lvert\partial c/\partial x\rvert$	$10^5 \cdot Q$	$\lvert\partial c/\partial x\rvert$	$10^5 \cdot Q$
$c = 0{,}095$ g/cm³		$c = 0{,}148$ g/cm³	
10,6	5,6	16,2	7,0
11,6	6,15	18,3	7,43
21,1	9,43	22,7	7,8
		28,8	8,9
$c = 0{,}123$ g/cm³		$c = 0{,}176$ g/cm³	
17,7	7,2	22,7	7,55
19,0	7,95	25,6	7,93
26,6	9,2	32,4	8,57

Ganz analoge Messungen wurden für die 40proz. Eisenzuckerlösung gemacht und auch hier analoge Kurvenscharen gefunden. Die beiden Kurvenscharen, welche von verschiedenen Ausgangskonzentrationen abgeleitet wurden, zeigen eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Man kann also jetzt versuchen, Q in Form einer Potenzreihe nach steigenden Potenzen von $\partial c/\partial x$ anzusetzen.

$$Q = a_1 \frac{\partial c}{\partial x} + a_2 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 + a_3 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^3 + \cdots \tag{8}$$

a_1 muß dabei ungefähr die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten haben. Aus den Kurven $Q\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ läßt sich auch $Q'\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ ablesen und daraus kann man nun angenähert Q bestimmen in der Form

$$Q = a_1 \frac{\partial c}{\partial x} + a_2 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2. \tag{9}$$

Versucht man außer Q' noch Q'' zu bestimmen, so kann man eine Entwicklung bis zum dritten Gliede angeben. Die Koeffizienten, die dabei auftreten, sind allerdings bereits mit sehr starken Fehlern behaftet, und da ja schon den Kurven $Q\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ nur eine gewisse beschränkte Gültigkeit zukommt, gilt dies um so mehr für die daraus abgeleiteten Kurven.

Die Approximation mit zwei Gliedern wurde für drei Konzentrationen durchgeführt, und zwar:

1. $c_1 = 0{,}176\ \mathrm{g/cm^3}$

$$Q = 3{,}95 \cdot 10^{-6} \frac{\partial c}{\partial x} - 3{,}82 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2,$$

2. $c_2 = 0{,}123\ \mathrm{g/cm^3}$

$$Q = 4{,}85 \cdot 10^{-6} \frac{\partial c}{\partial x} - 3{,}56 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2,$$

3. $c_3 = 0{,}095\ \mathrm{g/cm^3}$

$$Q = 5{,}45 \cdot 10^{-6} \frac{\partial c}{\partial x} - 2{,}78 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2$$

oder zusammengefaßt: mit wachsender Konzentration nehmen die Koeffizienten a_1 ab, desgleichen dem absoluten Werte nach die Koeffizienten a_2, welche der Größenordnung nach bedeutend kleiner als die a_1 sind. Bei der Approximation mit drei Gliedern sind die ersten zwei Glieder positiv und das dritte (a_3) negativ; die Größenordnung des Koeffizienten a_3 ist ungefähr 10^{-10}. Der Koeffizient a_1 ist gemäß dem Obigen in der Tat, wie man durch den Vergleich mit den an anderen Zuckerarten nach anderen Methoden erhaltenen Werten sehen kann, von der richtigen Größenordnung des „Diffusionskoeffizienten".

Die angegebene Approximation mit zwei Gliedern stellt die Kurven der Fig. 7 nur in ihrem unteren Teile, wo die Abweichung von der Geradlinigkeit noch nicht sehr stark ist, gut dar, für große $\partial c/\partial x$ genügt die zweite Näherung nicht und es muß dann mit einer Formel mit drei und mehr Gliedern gerechnet werden.

Es erscheint bemerkenswert, daß die so gefundene empirische Korrektur des Diffusionsgesetzes mit den theoretischen Vorstellungen über den Mechanismus der Diffusion sehr gut im Einklang steht. Betrachtet man nämlich denselben vom makroskopischen Standpunkt nach dem Vorgang von Nernst[1]), wo als treibende Kraft der osmotische Druck auftritt, als verzögernde die Reibungskräfte auf die Partikel wirken, so können wir das Ficksche Gesetz als gültig nur in jenem Bereich der Konzentration und des Konzentrationsgefälles erwarten, wo für den osmotischen Druck streng das van 't Hoffsche Gesetz gilt und die innere Reibung des Lösungsmittels sich mit der Konzentration der Lösung nicht ändert.

---

[1]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888.

Betrachten wir den Vorgang vom mikroskopischen Standpunkt als Wirkung der Brownschen bzw. Wärmebewegung der Partikel, so sieht man aus den betreffenden Entwicklungen von Einstein[1]) und Smoluchowski[2]), daß das Ficksche Gesetz streng nur gilt, wenn die Lösung so verdünnt ist, daß die Teilchen aufeinander keine Kraft ausüben und wenn das Eigenvolumen der Teilchen gegenüber dem Volumen der Lösung zu vernachlässigen ist.

Man sieht sofort, daß diese Bedingungen bei den untersuchten konzentrierten Zuckerlösungen nicht erfüllt sein können, da hier sicherlich schon starke Anomalien des osmotischen Druckes auftreten, indem derselbe nicht proportional der Konzentration steigt; überdies ändert sich die Viskosität der Lösung sehr stark, sie nimmt außerordentlich rasch mit wachsender Konzentration zu, was die Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration erklärt. Man weiß ferner, daß in konzentrierten Lösungen die Moleküle der gelösten Substanz voneinander nicht unabhängig sind, sondern mit den Molekülen des Lösungsmittels eine innige Verbindung eingehen, man spricht von Hydratation der Lösung. Sie wirkt so, als ob die Partikelradien sich vergrößert, also die Diffusionskoeffizienten sich verkleinert hätten. Die Teilchen sind dann durch ihre Wasserhüllen mehr oder weniger verbunden, ihre Wärmebewegung erfolgt nicht unabhängig und die Proportionalität von Q mit dem Konzentrationsgefälle geht verloren.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Verbesserung der Fürthschen Mikromethode zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Lösungen angegeben. Die Methode gestattet nunmehr, Diffusionskoeffizienten gefärbter Lösungen durch Beobachtungsreihen von 15 bis 30 Minuten Dauer mit einer Genauigkeit von etwa 6 Proz. zu messen.

2. Messungen an kolloiden Farbstofflösungen ergaben für dieselben Gültigkeit des Fickschen Diffusionsgesetzes, wobei jedoch der Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration angesehen werden muß. Die funktionelle Abhängigkeit $D(c)$ wird ermittelt und gestattet, den Diffusionskoeffizienten für unendliche Verdünnung zu extrapolieren. Der Diffusionskoeffizient erwies sich ferner als abhängig von Elektrolytzusätzen (Säuren, Basen und Salzen) zu den Lösungen. Mit Hilfe der Einsteinschen Beziehung konnte aus den Diffusionskoeffizienten der Radius der Teilchen

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 289, 1906.
[2]) M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. **17**, 557 und 585, 1916.

oder der Dispersitätsgrad abgeleitet werden und die Veränderung desselben (Koagulation, Peptisation) durch die Wirkung von Zusätzen.

3. Messungen an einer kristalloiden, ionendispersen Lösung (Kaliumpermangat) ergaben ebenfalls Gültigkeit des Fickschen Gesetzes bis zu Konzentrationen von einigen Prozent und Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration im Sinne einer Abnahme desselben mit wachsender Konzentration. Die Funktion $D(c)$ wird empirisch bestimmt und D für unendliche Verdünnung extrapoliert. Der erhaltene Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus der Nernstschen Formel unter Zugrundelegung der gemessenen Ionenbeweglichkeiten berechneten Wert überein.

4. Es wird schließlich eine Prüfung des Diffusionsgesetzes für Lösungen sehr hoher Konzentration vorgenommen, und zwar an Lösungen von Eisenzucker bis zu 50 Proz. Aus den erhaltenen Kurven wird mit Hilfe eines numerisch-graphischen Verfahrens die Funktionsbeziehung zwischen dem Diffusionsstrom Q und dem Konzentrationsgefälle $\partial c/\partial x$ ermittelt. Es zeigt sich, daß die Ficksche Annahme der einfachen Proportionalität der beiden Größen Q und $\partial c/\partial x$ nicht erfüllt ist und dieses Gesetz nur als Grenzgesetz für kleine Gefälle Geltung hat. Es zeigt sich ferner, daß man Q durch die ersten beiden Glieder einer Potenzreihe in $\partial c/\partial x$ mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. darstellen kann; die Koeffizienten dieser Potenzreihe sind selbst wieder Funktionen der Konzentration, und zwar nehmen sie mit wachsender Konzentration ab. Die Ursachen der Abweichungen vom Fickschen Gesetz sind nach der Theorie von Nernst in Anomalien des osmotischen Druckes gegenüber dem van 't Hoffschen Gesetz einerseits und der Hydratation der gelösten Teilchen andererseits zu suchen bzw. nach den Theorien von Einstein und Smoluchowski in Kräften zwischen den Teilchen der Lösung untereinander bzw. zwischen den Teilchen der Lösung und des Lösungsmittels und in dem nicht mehr zu vernachlässigenden Eigenvolumen der Teilchen.

Über den Zusammenhang der Pictetschen Regel mit der Bornschen Theorie.

Von **W. Tarassoff** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird auf Grund der Bornschen Gleichung für die gegenseitige Beeinflussung der Ionen im Kristallgitter vom Typus NaCl eine theoretische Begründung der bekannten Pictetschen Regel $\alpha T_S = \text{const}$ gegeben, wo α der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient eines gegebenen Stoffes, T_S dessen Schmelztemperatur in der absoluten Skale gemessen bedeuten. Diese Theorie führt zu einem Ausdruck von der Form:

$$\frac{R_S - R_0}{R_0} = \left[\frac{k}{\beta} \cdot \frac{n+1}{2}\right]^{\frac{1}{n-1}},$$

wo R_S der Abstand zwischen den Ionenzentren im Gitter bei der Schmelztemperatur, R_0 deren Abstand beim absoluten Nullpunkt ist. Prüfen wir dies Resultat auf Grund dessen, daß $\alpha T_S = \dfrac{R_S - R_0}{R_0}$ ist, so erhalten wir eine gute Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentellen Daten. Die Schmelztemperatur des Kristallgitters wird aus der Bedingung des Verschwindens der quasielastischen Kraft eines gegebenen Ions in bezug auf die benachbarten bestimmt.

1. Die heutige Theorie des Kristallgitters, die ihre Entwicklung in den Arbeiten Borns, Landés, Ewalds, Madelungs, J. J. Thomsons und anderer Forscher gefunden hat, kann man als elektrostatische Theorie eines festen Körpers bezeichnen. Da diese Theorie mit unbeweglichen Partikeln operiert, stellt sie ein ideales Bild der Eigenschaften eines festen Körpers bei 0^0 abs. dar.

In dem Maße, in dem wir die Resultate dieser Theorie auf wirkliche Erscheinungen anwenden wollen, muß sich der schematische Aufbau der Theorie auf das Gebiet der Elektrodynamik des Kristalls ausdehnen. Ein umfassendes Bild der Veränderung der Eigenschaften des Kristallgitters in Abhängigkeit von der Temperatur haben die bis jetzt vorhandenen Arbeiten noch nicht gebracht.

In einer ganzen Reihe von Einzelfällen ist eine Extrapolation der Theorie auf Temperaturen, die sich von 0^0 abs. unterscheiden, auf Grund der allgemeinen Sätze von dem thermischen Gleichgewicht in festen Körpern auch ohne die oben erwähnte Entwicklung der Theorie möglich. Solche Sätze sind z. B. der Clausiussche Virialsatz und das Gesetz von

der Energieverteilung, auf Grund deren man an die Lösung vieler Fragen herantreten kann.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Begründung der empirischen Regel Pictets aus der Theorie eines heteropolaren Gitters gegeben werden. Schon im Jahre 1924 [1]) hat der Verfasser diese Frage aufgeworfen, ihre richtige Lösung kann jedoch erst jetzt nach Einführung einiger Ergänzungen und Korrekturen gebracht werden [2]).

2. Das Wesen der Pictetschen Regel besteht, wie bekannt, darin, daß die Zunahme der Längeneinheit der meisten festen Körper bei ihrer Erwärmung von der Temperatur des absoluten Nullpunktes bis zum Schmelzpunkt von der Natur des Stoffes unabhängig ist [3]). Die Begründung der Regel, die auf der Anwendung der Bornschen Gleichungen bei einer von 0^0 abs. verschiedenen Temperatur beruht, ist durchaus statthaft, wenn man die Veränderungen des Abstandes zwischen den Gleichgewichtslagen der schwingenden Ionen bei der Temperaturzunahme des Kristallgitters berücksichtigt.

Betrachten wir das Kristallgitter vom elektrostatischen Gesichtspunkt aus, so können wir uns überzeugen, daß die das Gitter darstellenden Ionen durch quasielastische Kräfte an ihre Gleichgewichtslagen gekoppelt sind.

Es läßt sich nachweisen, daß bei thermischer Ausdehnung des Gitters die Größe der quasielastischen Kraft mit Zunahme der mittleren Größe des Abstandes zwischen entgegengesetzten Ionen abnehmen wird.

Das Vorhandensein quasielastischer Kräfte dient als unerläßliche Bedingung für die Kopplung der schwingenden Partikel in streng fixierten Knotenpunkten des Kristallgitters.

Eine Größenabnahme der quasielastischen Kraft bei Temperaturzunahme muß das Abreißen der Partikel von ihrer Gleichgewichtslage und ihren Übergang in einen halbfreien Zustand befördern.

Dennoch muß man die quasielastische Kraft für eine den festen Aggregatzustand der Partikel charakterisierende Größe annehmen.

In vorliegender Arbeit definieren wir die Schmelztemperatur als den Augenblick des Verschwindens einer quasielastischen Kraft. Man soll nicht denken, daß eine derartige Vorstellung jener allbekannten Tatsache widerspricht, daß Flüssigkeiten bei

---

[1]) W. Tarassoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (Phys. Teil) 1924, S. 430.

[2]) Äußerst wertvolle Hinweise betreffs der in vorliegender Arbeit erörterten Fragen habe ich von den Herren K. Putiloff und J. Chodakoff erhalten.

[3]) Z. B. Panajeff, Ann. d. Phys. (4) 18, 210, 1905.

Temperaturen, die den Schmelzpunkt sogar um ein bedeutendes überschreiten, bei allseitigem Zerreißen eine große Festigkeit haben.

Der Verlust der quasielastischen Kraft beweist nur, daß die Ionen bei entsprechenden Bedingungen aufhören, mit den ihnen unmittelbar benachbarten Ionen durch die denselben Stabilität verleihenden Kräfte verbunden zu sein.

Der Augenblick des Schmelzens kann auch als der Zeitpunkt des Übergangs der vibrierenden thermischen Bewegungen in eine andere Form, z. B. in die Form der Orbitalbewegungen charakterisiert werden [1]).

3. Betrachten wir also die Schwingungsbewegungen eines der Ionen eines Kristallgitters vom Typus NaCl. Die Größe der Abweichung des Ions in einem bestimmten Augenblick T kann man in drei den drei Grundachsen des Kristallgitters parallele Komponenten zerlegen.

Wir bestimmen die Größe der quasielastischen Kraft in der Richtung einer der Komponenten $(x - x')$ beim Abweichen des Ions von der Gleichgewichtslage um die Größe ϱ.

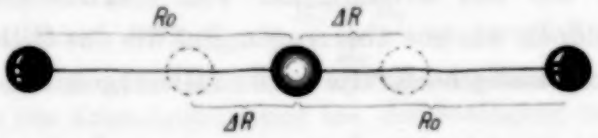


Fig. 1.

Im weiteren werden wir die Größe der Kraft der gegenseitigen Beeinflussung eines gegebenen Ions bei seinem Abweichen in der Achsenrichtung x nur gegen seine zwei nächstbenachbarten Ionen betrachten und die Beeinflussung der übrigen Ionen vernachlässigen. Eine derartige Annahme ist in erster Näherung statthaft; sie hat einen anderen Sinn, wenn man bedenkt, daß der Schmelzprozeß, auf den wir im weiteren zurückkommen werden, durch den Verlust der quasielastischen Kopplung des Ions in bezug auf die ihm nächstbenachbarten Ionen charakterisiert werden kann.

In der normalen Gleichgewichtslage haben wir den aus der Bornschen Theorie für die Kräfte der gegenseitigen Beeinflussung zweier benachbarter Ionen im Gitter erhaltenen Ausdruck

$$F = \frac{e^2}{R^2} - \frac{n\beta'}{R^{n+1}},$$

[1]) K. A. Putiloff hat in seiner Arbeit über die Schmelztemperatur heteropolarer Stoffe eine ähnliche Ansicht entwickelt. Der Autor gelangte zu einem einfachen Verhältnis zwischen der Schmelztemperatur und einem konstanten Kristallgitter. Die erwähnte Arbeit soll in nächster Zeit im Druck erscheinen.

wo R der Abstand zwischen den Ionenzentren ist, β' eine gewisse Konstante bedeutet und n der Potenzexponent ist, der für Ionen mit kubischer Symmetrie der äußeren Elektronengruppe gleich 9 ist.

Wir nehmen an, die Größe R erhalte einen gewissen Zuwachs ϱ. In diesem Falle wird die auf das verschobene Ion vom benachbarten Ion I ausgeübte Kraft

$$F_1 = \frac{e^2}{(R+\varrho)^2} - \frac{n\beta'}{(R+\varrho)^{n+1}}$$

sein.

Die vom Nachbarion II einwirkende Kraft ist offenbar

$$F_2 = \frac{e^2}{(R-\varrho)^2} - \frac{n\beta'}{(R-\varrho)^{n+1}}.$$

Die resultierende Kraft F_ϱ ist gleich:

$$F_\varrho = F_1 - F_2.$$

Durch Subtraktion erhalten wir:

$$F_\varrho = -\frac{4\varrho e^2 R}{(R^2-\varrho^2)^2} + \frac{n\beta'[(R+\varrho)^{n+1} - (R-\varrho)^{n+1}]}{(R^2-\varrho^2)^{n+1}}.$$

Entwickeln wir den Zähler des zweiten Bruches in eine Reihe, so finden wir bei Vernachlässigung der höchsten Potenzen (Potenzen höher als ϱ^2)

$$F_\varrho = -\frac{4\varrho e^2 R}{(R^2-\varrho^2)^2} + \frac{2n(n+1)\beta'\varrho R^n}{(R^2-\varrho^2)^{n+1}}.$$

Wenn wir berücksichtigen, daß ϱ^2 gegenüber R^2 klein ist, so erhalten wir schließlich:

$$F_\varrho = \left[-\frac{4e^2}{R^3} + \frac{2n(n+1)\beta'}{R^{n+2}}\right]\cdot\varrho.$$

Dieser Ausdruck für die quasielastische Kraft eines gegebenen Ions gegenüber seinen nächsten Nachbarn zeigt, daß ihre Größe von R abhängig ist. Bei einem bestimmten Wert $R = R_\varrho$ wird sie gleich Null. Wenn wir ein Kristallgitter bei verschiedenen Temperaturen darstellen wollen, so muß man R als eine von ihrem Werte R_0 beim absoluten Nullpunkt an wachsende Größe betrachten.

Das Gesetz dieses Anwachsens, d. h. die Art der Funktion

$$R = \varphi(T)$$

ist unwesentlich.

Oben haben wir die Schmelztemperatur aus den Bedingungen bestimmt, daß die quasielastische Kraft gleich Null ist. Bei entsprechenden

Bedingungen läßt sich der Ausdruck für die quasielastische Kraft folgendermaßen schreiben:

$$-\frac{4e^2}{R_S^3}+\frac{2n(n+1)\beta'}{R_S^{n+2}}=0. \qquad \text{(a)}$$

Um aus der erhaltenen Gleichung R_S zu bestimmen, muß man den unbekannten Koeffizienten β' eliminieren. Wir schreiben die Grundgleichung Borns für die Ionenenergie im Kristallgitter von betrachteter Art:

$$U=-\frac{ke^2}{R}+\frac{\beta\beta'}{R^n}.$$

Den Zahlenwert der in dieser Gleichung vorkommenden Koeffizienten setzen wir

$$k=1{,}75, \quad \beta=6{,}5.$$

Aus den Minimumbedingungen der potentiellen Energie eines der Ionenlage bei 0^0 abs. entsprechenden Gitters haben wir:

$$\frac{dU}{dR}=\frac{ke^2}{R_0^2}-\frac{n\beta\beta'}{R^{n+1}}=0$$

oder

$$\beta'=\frac{k}{\beta}\cdot\frac{e^2}{n}R_0^{n-1}.$$

Setzen wir den gefundenen Wert des Koeffizienten β' in die Gleichung (a) ein, so erhalten wir:

$$\frac{4e^2}{R_S^3}=\frac{2(n+1)ke^2}{\beta}\cdot\frac{R_0^{n-1}}{R_S^{n+2}}.$$

Hieraus finden wir das Verhältnis zwischen den Größen R_S und R_0

$$\frac{R_S}{R_0}=\left[\frac{k}{\beta}\cdot\frac{n+1}{2}\right]^{\frac{1}{n-1}}.$$

Dies einfache Verhältnis stellt einen Zusammenhang zwischen den Dimensionen des Kristallgitters bei der Schmelztemperatur und bei 0^0 abs. her. Berechnet man den Zahlenwert des Verhältnisses $\frac{R_S}{R_0}$ bei $k=1{,}75$, $\beta=6{,}5$, $n=9$, so erhält man:

$$\frac{R_S}{R_0}=\left(5\cdot\frac{k}{\beta}\right)^{1/6}=1{,}038.$$

Für den relativen Zuwachs der linearen Größen des Kristallgitters finden wir den Ausdruck:

$$\frac{R_S-R_0}{R_0}=\left[\frac{k}{\beta}\cdot\frac{n+1}{2}\right]^{\frac{1}{n-1}}-1=0{,}038\sim 4\,\text{Proz.}$$

Formulieren wir die erhaltenen Regeln, so können wir sagen, daß die Größe der relativen Zunahme eines festen Stabes aus heteropolarem Stoff bei seiner Erwärmung von $T = 0$ abs. bis $T = T_S$, der Schmelztemperatur, nur von den Koeffizienten n, k und β abhängig ist.

Da die Koeffizienten n, k, β für alle heteropolaren Gitter desselben Typus gleich sind, so muß man erwarten, daß die Größe $\frac{R_S - R_0}{R_0}$ für derartige Stoffe konstant ist.

4. Der für die Größe $\frac{R_S - R_0}{R_0}$ ermittelte Wert kann auf Grund der Pictetschen Regel experimentell nachgeprüft werden. Zu diesem Zwecke nehmen wir an, daß sich der Abstand der benachbarten Ionen als Funktion der absoluten Temperatur ausdrücken läßt, d. h. $R = \varphi(T)$.

Für den Koeffizienten der linearen Ausdehnung eines Gitters bei gegebener Temperatur haben wir offenbar den Ausdruck:

$$\alpha_T = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{d}{dT} [\varphi(T)],$$

woraus folgt:

$$\int_0^{T_S} \alpha_T \, dT = \frac{1}{R_0} \int_0^{T_S} \left\{ \frac{d}{dT} [\varphi(T)] \right\} dT.$$

Da uns bekannt ist, daß bei $T = 0$ $\varphi(T) = R_0$ und bei $T = T_S$ $\varphi(T) = R_S$ ist, so ist offenbar

$$\frac{R_S - R_0}{R_0} = \int_0^{T_S} \alpha_T \, dT.$$

In der Fig. 2 ist die Abhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur dargestellt (ununterbrochene Kurve). Eine derartige Kurvenform kann theoretisch auf Grund der Grüneisenschen [1]) Regel erhalten werden. Sie ist der Abhängigkeit der Wärmekapazität eines festen Körpers von der Temperatur analog.

---

[1]) $\frac{\alpha_T}{c_T} = \text{const}$, d. h. das Verhältnis der Größen α_T und c_T der Wärmekapazität eines Körpers hängt nicht von der Temperatur ab. Siehe Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **26**, 211, 1908.

Auf den Charakter dieser Abhängigkeit basierend, können wir behaupten, daß sich die Größe der von der Kurve $\alpha = \varphi(T)$ und der Abszissenachse begrenzten Fläche, d. h. die Größe

$$\int_0^{T_S} \alpha_T \, dT$$

nicht stark von dem Werte $\alpha_{max} T_S$ unterscheidet, wobei dieser Wert die erwähnte Größe allerdings um ein Geringes übersteigt.

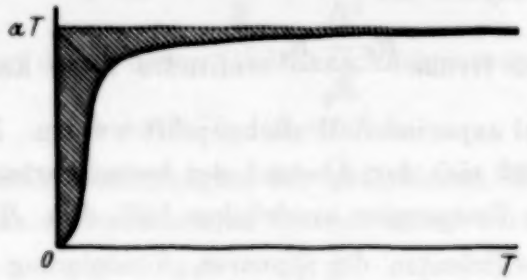


Fig. 2.

Auf Grund dessen können wir angenähert annehmen, daß

$$\alpha T_S \sim \frac{R_S - R_0}{R_0}$$

ist.

Das erhaltene Verhältnis stimmt mit der Pictetschen Regel überein, die für viele Stoffe eine gute Bestätigung findet.

In der Tabelle 1 finden wir die Werte αT_S für einige heteropolare Kristalle ausgerechnet.

Tabelle 1.

$\alpha T_S = 0{,}038$ (ber.); bei $k = 1{,}75$, $\beta = 6{,}5$.

Stoff	T_S (abs.)	β [1])	βT_S	$\alpha T_S = {}^1/_3 \beta T_S$
NaCl	1073	$0{,}0_3 110$	0,12	0,039
KCl	1041	$0{,}0_3$ 99	0,10	0,034
NaBr	1013	$0{,}0_3 112$	0,11	0,038
KBr	1001	$0{,}0_3 109$	0,11	0,036
NaJ	934	$0{,}0_3 128$	0,12	0,040
KJ	953	$0{,}0_3 116$	0,11	0,037

Die erhaltene Übereinstimmung kann man als gut betrachten, besonders wenn man berücksichtigt, daß eine solche Prüfung der theoretischen Resultate nur angenähert ist.

[1]) J. Wiens, Jahrb. d. Diss. d. Techn. Hochsch. zu Danzig 1924, S. 57 und H. Krüger, ebenda S. 76.

Das von uns oben für die Abhängigkeit einer quasielastischen Kraft von der Größe des Abstandes zwischen benachbarten Ionen erhaltene Resultat kann graphisch in sehr anschaulicher Form dargestellt werden.

In Fig. 3 stellt die obere Kurve (*a*) die gegenseitige Beeinflussung eines Ions und der ihm benachbarten I und II dar, d. h. bei der absoluten Temperatur Null. Subtrahieren wir die Ordinaten der Kurven I und II, so können wir uns vom Vorhandensein einer der Verschiebung des Ions nach rechts und links von der Gleichgewichtslage entsprechenden quasielastischen Kraft überzeugen. Die Lage der Kurven in (*b*) entspricht der Schmelztemperatur. Diese Lage ist aus der vorhergehenden durch Verschiebung der Kurve I nach links und der Kurve II nach rechts um die Größe $R_S - R_0$ erhalten worden. Es ist leicht zu verstehen, daß die quasielastische Kraft im gegebenen Falle sehr klein sein muß. Endlich entspricht die Kurvenlage (*c*) der weiteren Ausdehnung des Gitters, wobei die quasielastische Kraft vollständig fehlt (bei der quasielastischen Kraft erhält der Koeffizient in diesem Falle einen negativen Wert).

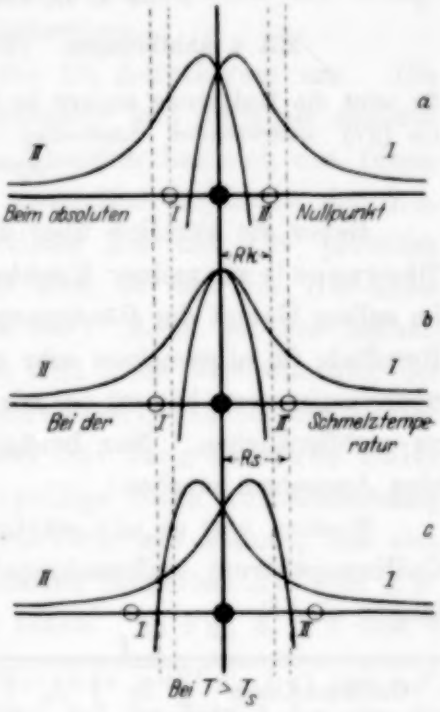


Fig. 3.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren K. A. Putiloff und J. W. Chodakoff für ihre wertvollen Ratschläge und Hinweise, mit denen sie vorliegende Arbeit unterstützt haben, meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Physikal. Laborat. Luftschiffahrt-Akademie. Septbr. 1926.

Über die Röntgen-L-Spektren der leichteren Elemente.

Von **J. H. van der Tuuk** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Es wird die Bedeutung einiger im Röntgen-L-Spektrum der Elemente Cu (29) bis Co (27) auftretenden Anomalien für die Bohrsche Theorie des periodischen Systems diskutiert.

Bevor die kürzlich über diesen Gegenstand erschienene Arbeit von Thoraeus[1]) zu meiner Kenntnis kam, hatte ich meine Untersuchungen im selben Gebiet der Röntgenspektren schon abgeschlossen, und da meine Resultate im allgemeinen sehr gut mit denjenigen des Herrn Thoraeus übereinstimmen, kommt es mir überflüssig vor, sie jetzt noch sämtlich zu veröffentlichen. Nur bezüglich der folgenden Ergebnisse möchte ich eine Ausnahme machen:

Erstens war es mir möglich, das nicht von Thoraeus untersuchte Galliumspektrum aufzunehmen[2]). Die von mir gemessenen Wellenlängen sind[3]):

Gallium-L-Linien	L_l	L_η	$L\alpha$	$L\alpha'$	$L\alpha''$	$L\beta_1$	$L\beta'$	$L\beta''$
Wellenlängen in Å.-E.	12,89	12,56	11,270	11,238	11,224	11,196	11,006	10,986	10,951

Sie passen sehr gut in die von Thoraeus gegebene Wellenlängen-Tabelle hinein.

Weiter möchte ich die Bedeutung einiger der zum Teil auch schon von Thoraeus erwähnten Ergebnisse für die Bohrsche Theorie des periodischen Systems etwas schärfer hervorheben. Eine sehr merkwürdige Tatsache ist wohl die plötzliche Strukturänderung der $L\alpha$-Linie, wenn man von höheren Elementen zum Element Cu (29) übergeht. Bei Zn (30), sowie bei den Elementen höherer Ordnungszahl sind die beiden Hauptlinien $L\alpha$ und $L\beta_1$ zwar schon etwas verbreitert, die Struktur beider Linien aber und auch ihr relatives Intensitätsverhältnis ist vollkommen normal. Überdies zeigen beide Linien nach der harten Seite

[1]) R. Thoraeus, Phil. Mag. **2**, 1007, 1926.

[2]) Für die freundliche Überlassung einer kleinen Menge metallischen Galliums habe ich Herrn Prof. Dr. F. M. Jaeger zu danken.

[3]) Die Linien $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$, die ein Relativitätsdublett bilden, sind schon von Nb (41) abwärts nicht mehr zu trennen. Die zwei zusammenfallenden Linien sind weiter mit $L\alpha$ bezeichnet.

zwei [1]) wohl definierte und ziemlich intensive Satelliten, wahrscheinlich Funkenlinien des betreffenden Elementes. Der einzige Unterschied zwischen den L-Spektren der Elemente mit höherer Atomzahl als Cu ist wohl, daß sich alle Linien mit abnehmender Ordnungszahl des bezüglichen Elementes ganz allmählich etwas verbreitern.

Ganz verschieden sieht dann aber das Cu L-Spektrum aus. Die $L\alpha$-Linie hat sich plötzlich sehr stark verbreitert und auch die anderen Linien sind etwas unschärfer geworden. Überdies hat sich das Intensitätsverhältnis der $L\alpha$- und $L\beta_1$-Linie zweifellos zugunsten der $L\alpha$-Linie geändert, während die beiden Satelliten $L\alpha'$ und $L\alpha''$ plötzlich viel näher an die Hauptlinie herangerückt sind, so daß die $L\alpha'$-Linie kaum mehr von der Hauptlinie zu trennen ist [2]). Auch bei den nächstfolgenden Elementen Ni (28) und Co (27) tritt diese Verbreiterung der $L\alpha$-Linie stark zutage. Es ist sehr bemerkenswert, daß bei den letzten Elementen die Verbreiterung viel mehr auf der langwelligen Seite der Hauptlinie liegt, während die kurzwellige Seite verhältnismäßig scharf ist, was gerade dadurch so gut zum Vorschein kommt, daß sich die hier schon sehr schwachen und unscharfen Satelliten $L\alpha'$ und $L\alpha''$ wieder etwas von der Hauptlinie entfernt haben. In Fig. 1, 2, 3 und 4

[1]) Diese $L\alpha$ bzw. $L\beta_1$-Satelliten hat Thoraeus mit $L\alpha'$, $L\alpha''$ und $L\beta'$, $L\beta''$ bezeichnet. Meine Aufnahmen zeigen aber, daß der Satellit $L\alpha'$ für die Elemente Br (35) bis Zn (30) aus zwei Komponenten besteht.

[2]) Bei der Identifizierung der Cu-Satelliten komme ich also gerade zu dem entgegengesetzten Ergebnis wie Thoraeus, denn dieser meint konstatieren zu können, daß bei dem Element sich die Satelliten von der Hauptlinie entfernt haben. Die von Thoraeus mit $L\alpha'$ bezeichnete Linie möchte ich aber als die $L\alpha''$-Linie deuten, während die $L\alpha'$-Linie ganz an die Hauptlinie angeschmiegt liegt. Es kommt mir wahrscheinlich vor, daß die von Thoraeus mit $L\alpha''$ bezeichnete Linie gar nicht dem Kupfer-L-Spektrum angehört. — Meine Identifizierung der kurzwelligen Satelliten der $L\alpha$-Linie des Cu wird noch von der folgenden theoretischen Überlegung gestützt. Bei Cu (29) sind zwei 3_3-Elektronen mehr gebunden als bei Ni (28) (während es bei Ni zwei 4_1-Elektronen gibt, hat Cu deren nur eins). Dem ist es zuzuschreiben, daß die 3_3-Elektronen bei Cu verhältnismäßig locker gebunden sind. [Aus den von Thoraeus gegebenen Niveaukurven geht hervor, daß die 3_3-Elektronen bei Ni (28) stärker gebunden sind als bei Cu (29)]. Die Satelliten auf der harten Seite der Diagrammlinien werden von doppelt ionisierten Atomen ausgesandt und wie es die Untersuchung des kritischen Erregungspotentials derartiger Linien gezeigt hat (Siegbahn und Larsson, Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. 18, 18, 1924), werden diese Linien hauptsächlich von Atomen emittiert, in denen anfangs ein L- und ein M-Elektron fehlen, während eine normale $L\alpha$-Linie von Atomen ausgesandt wird, in denen anfangs nur ein L-Elektron fehlt. Wegen der sehr lockeren Bindung der M-Elektronen beim Cu darf man erwarten, daß sich gerade bei diesem Element die Abwesenheit eines 3_3-Elektrons weniger bemerkbar macht und deshalb die Funkenlinien näher an die Hauptlinie heranrücken werden.

gebe ich die Photometerkurven der $L\alpha$-Linien der Elemente Zn, Cu, Ni und Co, woraus die genannten Strukturänderungen deutlich ersichtlich sind.

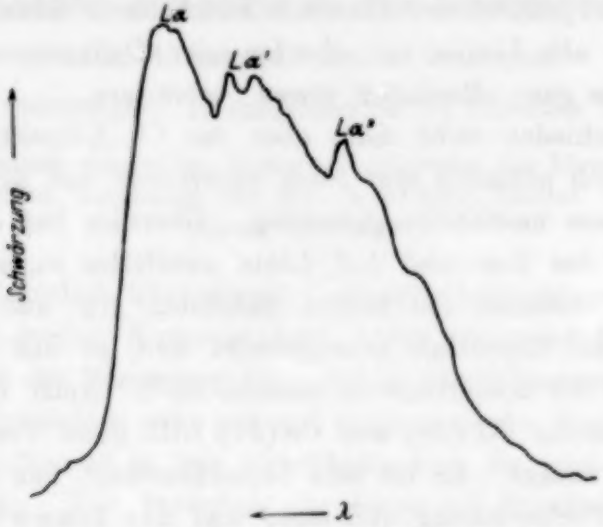


Fig. 1. Photometerkurve der $L\alpha$-Linie des Zn.
Die Hauptlinie ist beiderseits verhältnismäßig scharf begrenzt. Auf der kurzwelligen Seite liegen die Funkenlinien $L\alpha'$ (eine Doppellinie) und $L\alpha''$. Genau dieselbe Struktur zeigen die $L\alpha$-Linien der Elemente mit höherer Ordnungszahl als Zn.

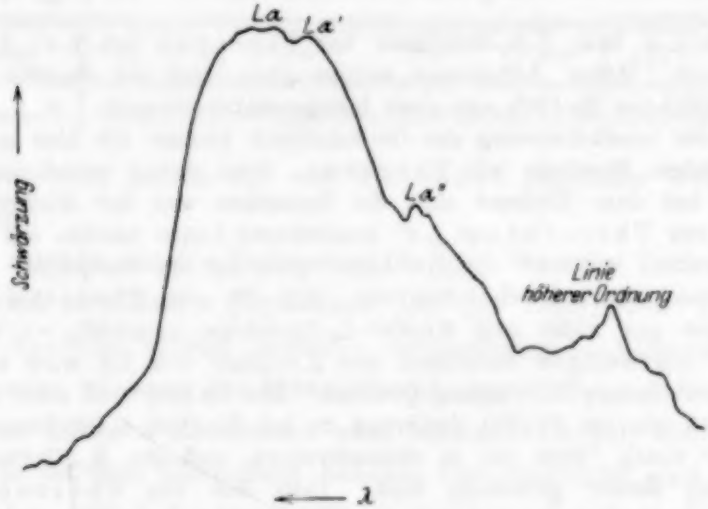


Fig. 2. Photometerkurve der $L\alpha$-Linie des Cu.
Die Funkenlinien sind näher an die Hauptlinie herangerückt. Außerdem hat sich die Hauptlinie stark verbreitert. Das ganze sieht wie eine breite verwaschene Bande aus. Durch Absorptionsversuche mit Goldschlägerhaut habe ich mich überzeugen können, daß die härteste registrierte Linie (von Thoraeus als $L\alpha''$ identifiziert) eine Linie höherer Ordnung sein muß.

Die Linien $L\alpha$ und $L\beta_1$, sind in der Umgebung der Eisentriade deshalb so interessant, weil sie Elektronenübergängen entsprechen, bei denen das 3_3-Elektron beteiligt ist. Nach der Bohrschen Theorie wird

in der Elementenreihe Sc (21) bis Cu (29) die dreiquantige Elektronengruppe durch das Hinzukommen der 3_3-Elektronen vervollständigt. Die 3_3-Elektronen sind in diesem Gebiet ganz locker gebunden, sie spielen die Rolle von Valenzelektronen. Bei Cu (29) ist die dreier Gruppe zum ersten Male abgeschlossen; der ausgesprochen zweiwertige Charakter des

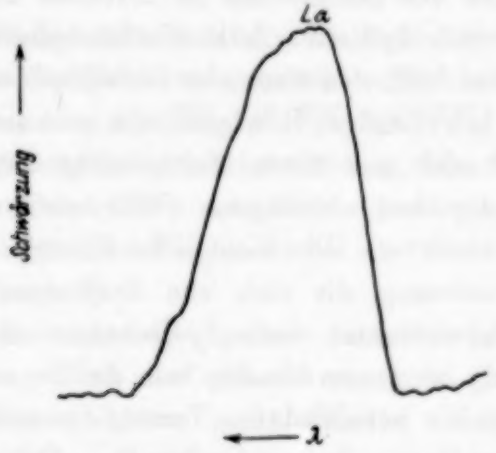


Fig. 3. Photometerkurve der $L\alpha$-Linie des Ni.
Die kurzwelligen Satelliten sind bei diesem Element schon außerordentlich schwach und liegen etwas weiter von der Hauptlinie entfernt. (In die Photometerkurve sind sie nicht aufgenommen.) Deshalb ist die Hauptlinie nach der kurzwelligen Seite ziemlich scharf begrenzt. Nach der langwelligen Seite ist die Linie stark verbreitert.

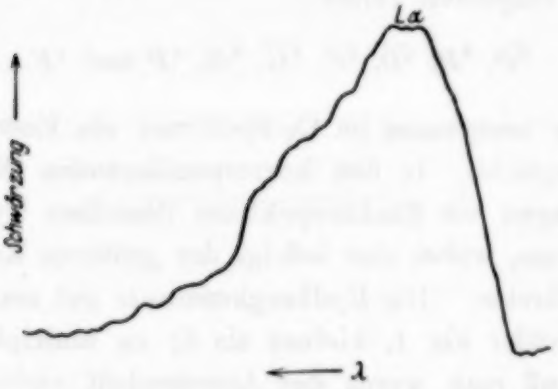


Fig. 4. Photometerkurve der $L\alpha$-Linie des Co.
Dieselben Erscheinungen wie beim Ni. Die Verbreiterung nach der langwelligen Seite ist noch stärker ausgeprägt.

Kupfers in den meisten seiner Verbindungen zeigt aber, daß das 3_3-Elektron auch hier noch ganz locker gebunden ist. Bei Zn (30), das nur zweiwertig auftritt, befinden sich die 3_3-Elektronen schon im Innern des Atoms, sie sind schon beträchtlich stärker gebunden als die Valenz-Elektronen (4_1). Das ganz normale Verhältnis der $L\alpha$- und $L\beta_1$-Linie

bei Zn und die großen Änderungen, die in diesen Linien bei Cu auftreten, hängen hiermit zusammen.

Daß man gerade bei Ni, also dort, wo die dreiquantige Elektronengruppe in Ausbildung begriffen ist, Satelliten nach der weichen Seite der $L\alpha$ bekommt, möchte ich mit Coster und Druyvesteyn[1]) einer höheren Multiplizität des bezüglichen M-Niveaus zuschreiben[2]). Diese Verfasser heben hervor, daß man, falls die bezügliche Elektronengruppe unvollständig ist, das Auftreten anomaler Satelliten wegen einer höheren Multiplizität des betreffenden Röntgenterms erwarten darf. Im gegebenem Falle läßt sich nun diese Multiplizität angeben und aus den optischen Daten energetisch abschätzen. Wir werden dies im Falle des Ni (28) etwas näher erörtern. Der bezügliche Röntgen-M-Term entspricht einer Elektronenanordnung, die sich von derjenigen des normalen Ni-Atoms durch die Abwesenheit eines 3_3-Elektrons unterscheidet. Diese Elektronenanordnung ist genau dieselbe wie die des normalen Co-Atoms. Wir haben jetzt also die verschiedenen Terme, die mit dieser Elektronenanordnung korrespondieren, aufzuschreiben[3]). Dabei haben wir noch eine Auswahl zu treffen: wir haben nur diejenigen Zustände zu berücksichtigen, die, wenn noch ein 3_3-Elektron angelagert wird, nach dem Heisenberg-Landéschen Verzweigungsprinzip Anlaß zu dem Grundzustand des normalen Ni-Atoms geben können[4]).

Es sind die folgenden Terme:

$$^2\overline{D},\ ^2P,\ ^2\overline{D},\ ^2F,\ ^2\overline{G},\ ^2H,\ ^4P \text{ und } ^4F.$$

Diese Terme umspannen im Co-Spektrum ein Energieintervall, was etwa 2 Volt entspricht. In den korrespondierenden M-Termen des Ni haben wir sozusagen ein Funkenspektrum desselben Typus wie die betrachteten Co-Terme, wobei aber infolge der größeren Kernladung andere Termenergien auftreten. Die Rydbergkonstante hat man also mit einem Faktor (sicher größer als 1, kleiner als 4) zu multiplizieren. Im gegebenen Falle muß man wegen der Anwesenheit vieler, gleichwertiger

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927.

[2]) Bei der $L\beta_1$-Linie habe ich keine plötzliche Strukturänderungen nachweisen können. Möglicherweise ist dies dem zuzuschreiben, daß die $L\beta_1$-Linie bei diesen Elementen verhältnismäßig schwach ist, so daß sich eine etwaige Komplexstruktur schwierig beobachten lassen würde. Eine Erklärung dieses anomalen Verhaltens der $L\beta_1$-Linie steht noch aus.

[3]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

[4]) Den Herren Uhlenbeck und Druyvesteyn habe ich zu danken für nützliche Ratschläge bei der Besprechung des Materials.

3_3-Elektronen, die aufeinander verhältnismäßig nur geringe Abschirmung ausüben, annehmen, daß dieser Faktor näher an 1 als an 4 liegt. Meine Aufnahmen geben nur für die $L\alpha$-Linie des Ni eine Gesamtbreite, die etwa 5 Volt entspricht, quantitativ also eine befriedigende Übereinstimmung mit dem oben aus den optischen Daten abgeschätzten Wert[1]).

In derselben Weise läßt sich die Multiplizität des Co-M-Niveaus aus dem optischen Fe-Spektrum angeben. Die in Frage kommenden optischen Terme sind hier die $^5\overline{P}$-, $^5\overline{F}$-, $^3\overline{P}$-, ^3D-, $^3\overline{F}$-, $^3\overline{H}$- und ^5D-Terme. Das entsprechende Energieintervall ist 2,8 Volt, also etwas größer als im Falle des Kobalts. Tatsächlich entspricht die aus den Röntgenspektren ermittelte Gesamtbreite der $L\alpha$-Linie bei Co auch etwa 6 Volt, also merklich mehr als beim Ni.

Obenstehende Betrachtungen gelten natürlich in aller Strenge nur für die freien Atome. Man darf jedoch annehmen, daß sie auch für die im Kristall gebundenen Atome jedenfalls die richtige Größenordnung treffen.

Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijksuniversiteit, Dec. 1926.

---

[1]) Theoretisch würde man hier statt einer breiten Linie eine durch die Multiplizität bedingte Anzahl diskreter Linien erwarten. Man darf aber annehmen, daß diese Linien zu dicht aufeinander liegen, um in diesem Falle getrennt werden zu können.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Lichtquanten und Interferenz[1]).

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1926.)

Durch Streuversuche mit Röntgenstrahlen wird erwiesen, daß in einem diffusen Strahlungsfelde die Lichtquanten nach Größe und Richtung ihres Impulses den einzelnen gerichteten Partialstrahlungen zugehören. Auf ein Interferenzfeld mit dunklen Streifen angewendet, bedeutet dieses Ergebnis, daß man der „Bewegung" der Lichtquanten keine Kontinuität zuschreiben darf.

1. Fragestellung. Der Wert der Lichtquantenvorstellung beruht zum wesentlichen Teil darauf, daß man von ihr aus leicht zu präzisen Fragestellungen für das Experiment gelangt. Experimentaluntersuchungen dieser Art haben kürzlich zu Ergebnissen geführt, die man zusammenfassend dahin interpretieren kann, daß für die Lichtquanten ein Erhaltungsgesetz nicht nur statistisch, sondern im einzelnen gilt[2]). Damit gewinnt eigentlich die Fiktion des Lichtquants erst ihre Berechtigung. Gleichzeitig aber bedeuten diese Ergebnisse eine wesentliche Verschärfung der Probleme, welche sich auf das Verhältnis der klassischen Strahlungstheorie zur Quantentheorie beziehen. Als typisch in dieser Beziehung ist das Interferenzproblem bekannt, und so ergab sich zwangläufig als nächster Schritt in der experimentellen Erforschung der Strahlung die Untersuchung des Verhaltens der Lichtquanten im nicht einseitig gerichteten Strahlungsfelde.

Die Notwendigkeit, dem im wesentlichen klassisch sich ausbreitenden Wellenfelde eine gewisse Realität zuzuschreiben, dürfte wohl heute allgemein anerkannt sein. Man muß also annehmen, daß dieses Wellenfeld irgendwie als Regulator für die Bestimmungsstücke der Lichtquanten (Lage, Energie und Impulsvektor) dient[3]). Wie aber die Zuordnung von Lichtquanten und Wellenfeld zu geschehen hat, dafür sind wenig Anhaltspunkte vorhanden; nur so viel ist klar, daß man von der extremen Korpuskularvorstellung, wie man sie von den Materiestrahlen her gewohnt ist, an irgend einer Stelle etwas wird abstreichen müssen. Wir prüfen die in Frage kommenden Möglichkeiten. Dabei gehen wir von der

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung über den Gegenstand ist bereits erschienen (Naturw. **14**, 1280, 1926).

[2]) W. Bothe u. H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925; W. Bothe, ebenda **37**, 547, 1926.

[3]) Zum Beispiel W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 151, 1923.

Forderung aus, daß in jedem Falle die mittlere Energie- und Impulsdichte der Lichtquanten gleich den entsprechenden klassisch berechneten Größen des Wellenfeldes ist. Im Falle der ebenen Welle ist dieser Forderung dadurch genügt, daß man für das einzelne Lichtquant das Verhältnis Energie: Impuls $= c$ annimmt, wobei der Impuls die Richtung des Poyntingschen Vektors hat; diese Annahme ist mit allen Erfahrungstatsachen im Einklang. Dagegen sind im Falle eines Interferenzfeldes, wo der Poyntingsche Vektor seine Richtung räumlich und zeitlich ändert, zwei Möglichkeiten mit dieser Forderung vereinbar:

a) In dem einzelnen Lichtquant sind die klassischen Eigenschaften, nämlich Energie und Impuls eines gewissen Strahlungsvolumens konzentriert. Die Möglichkeit einer solchen Vorstellung ist darin begründet, daß klassisch die Energie des elektromagnetischen Feldes wie eine kompressible Flüssigkeit strömt, und zwar ist die Strömungsgeschwindigkeit im allgemeinen kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c, weil nämlich das Verhältnis der Energiedichte zur Impulsdichte größer als c ist. Daher müßte sich in einem solchen Strahlungsfelde auch das Lichtquant mit Unterlichtgeschwindigkeit fortbewegen; man müßte ihm dann wohl, damit es eine endliche Energie besitzt, eine endliche Ruhemasse zuschreiben, die etwa von einer potentiellen Energie, Spannungsenergie oder dergleichen herrühren müßte. Auf die Schwierigkeiten einer solchen Vorstellungsweise braucht nicht eingegangen zu werden, da sie in der Tat durch die hier zu beschreibenden Versuche widerlegt wird. Jedoch sind ähnliche Gedanken häufig ausgesprochen worden[1]).

b) Die zweite Möglichkeit ist die, daß ein Lichtquant nicht dem ganzen Strahlungszustand, sondern einer ebenen Partialwelle desselben zuzuordnen ist. Die klassische Intensität der Partialwelle bestimmt die räumliche Dichte der zu ihr gehörigen Lichtquanten. Das einzelne Lichtquant bewegt sich in Richtung einer Partialwelle mit der Energie $h\nu$, dem Impuls $h\nu/c$ und der Geschwindigkeit c. Der klassische Impuls des Interferenzfeldes kommt erst durch Mittelung über eine große Zahl von Quanten heraus. Auf dieser Annahme beruht z. B. die Einsteinsche Theorie der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Die Konsequenzen dieser Möglichkeit, welche sich im folgenden als die zutreffende herausstellen wird, werden des näheren weiter unten erörtert werden.

---

[1]) Hier ist vor allem eine kürzlich erschienene Notiz von L. de Broglie zu nennen, wonach der Geschwindigkeitsvektor eines Quants durch den Gradienten der Schwingungsphase gegeben sein soll (Nature **118**, 441, 1926).

Bisher liegen keine Versuche vor, welche unmittelbar zwischen den beiden Möglichkeiten entscheiden lassen. Hierzu sollten die nachstehend beschriebenen Versuche dienen, deren Prinzip darin bestand, daß ein Paraffinstäbchen gleichzeitig aus zwei entgegengesetzten Richtungen mit Röntgenlicht bestrahlt wurde; es wurde dann in einer Richtung senkrecht zu den beiden Primärrichtungen untersucht, ob die Streustrahlung aus einer einfachen Überlagerung der von den beiden Partialstrahlungen einzeln erzeugten besteht, wobei jede die ihr nach der Comptontheorie zukommende Härteänderung erfährt, oder ob der Comptoneffekt eine neue Form annimmt. Letzteres sollte der Fall sein, wenn die Möglichkeit a) zuträfe. Es seien nämlich die beiden polarisierten Partialstrahlungen (Index 1 und 2) charakterisiert durch ihre elektrischen Vektoren:

$$\mathfrak{E}_{x1} = \mathfrak{H}_{y1} = E_1\left(t - \frac{z}{c}\right); \quad \mathfrak{E}_{x2} = -\mathfrak{H}_{y2} = \mathfrak{E}_2\left(t + \frac{z}{c}\right).$$

Die Energiedichte W ist:

$$W = \frac{1}{2}\{(\mathfrak{E}_{x1} + \mathfrak{E}_{x2})^2 + (\mathfrak{H}_{y1} + \mathfrak{H}_{y2})^2\} = E_1^2 + E_2^2 = W_1 + W_2.$$

Dagegen ist die Impulsdichte $\mathfrak{g}$:

$$\mathfrak{g} = \frac{1}{c}(\mathfrak{E}_{x1} + \mathfrak{E}_{x2})(\mathfrak{H}_{y1} + \mathfrak{H}_{y2}) = \frac{1}{c}(E_1^2 - E_2^2) = \frac{1}{c}(W_1 - W_2).$$

Dies gilt sowohl mikroskopisch als auch makroskopisch. Unterstellen wir also, daß die Energie eines Lichtquants in jedem Falle $h\nu$ ist (woran zu zweifeln kein Grund vorliegt), so wäre sein Impuls auf Grund der Hypothese a) anzusetzen mit

$$h\nu\,\frac{\mathfrak{g}}{W} = \frac{h\nu}{c}\,R,$$

wo also

$$R = \frac{E_1^2 - E_2^2}{E_1^2 + E_2^2}, \tag{1}$$

$$0 < |R| \leqq 1.$$

Es ist nun leicht, die Compton-Debyesche Theorie dahin zu modifizieren, daß man dem einfallenden Lichtquant nicht den Impuls $h\nu/c$, sondern $Rh\nu/c$ zuschreibt. In einer Richtung senkrecht zu den beiden Partialwellen (Streuwinkel $\pi/2$) findet man dann für die Wellenlängenvergrößerung $\delta\lambda$:

$$\delta\lambda = \Lambda\,\frac{1 + R^2}{(1 - R^2)\,\alpha + 2}; \tag{2}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda}; \quad \Lambda = \frac{h}{mc} = 0{,}0242\,\text{Å}.$$

Während sich für $R = \pm 1$ die gewöhnliche Comptonverschiebung A ergibt, wie es ja sein muß, wird für $R = 0$ die Verschiebung nur rund halb so groß (solange α wesentlich < 1 ist). Haben also die beiden Strahlungen stets gleiche Intensität, so daß sich stehende Wellen mit klassisch verschwindendem Impuls ausbilden [1]), so müßte die Comptonverschiebung auf rund den halben Wert herabsinken. Aber auch wenn die beiden Intensitäten unabhängig voneinander um denselben Mittelwert schwenken, wäre noch mit einer beträchtlichen, zwischen 0 und $^1/_2$ liegenden Verkleinerung des Comptoneffekts zu rechnen. Hierbei ist es ohne Belang, ob man die mikroskopischen oder die makroskopischen klassischen Größen als maßgebend ansieht [2]).

Unter der Annahme b) müßte sich dagegen beim Zusammenwirken beider Strahlungen die gleiche normale Wellenlängenänderung A ergeben wie für jede Partialstrahlung einzeln.

2. Versuchsanordnung. Man könnte zunächst daran denken, den Streustrahler einfach mit zwei Röntgenröhren aus zwei entgegengesetzten Richtungen zu bestrahlen. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt aber, daß man zum mindesten nicht sicher sein kann, von einem normal betriebenen Röntgenrohr einen lückenlosen Wellenzug zu erhalten, weil die zeitliche Dichte der Kathodenstrahlteilchen zu gering und die von den einzelnen Teilchen erzeugten Elementarwellen zu kurz sind. Es würde daher mehr oder weniger häufig vorkommen, daß der Streustrahler nur von einer der beiden Röhren Strahlung empfängt, wodurch der gesuchte Effekt herabgedrückt oder ganz zum Verschwinden gebracht würde. Dies gilt sowohl für die Bremsstrahlung wie für die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials. Es wurde daher die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung benutzt, deren Prinzip im folgenden besteht. Die von einem Röntgenrohr R ausgehende Strahlung fällt zunächst auf zwei in gleicher

[1]) Die Idee, den Comptoneffekt in einer stehenden Welle zu untersuchen, wurde unabhängig auch von v. Laue gefaßt. Die Möglichkeit, mit Herrn Prof. v. Laue über diese Dinge zu sprechen, trug mir zur Klärung der Problemstellung bei.

[2]) Macht man z. B. die naheliegende Annahme, daß E_1 und E_2 unabhängig voneinander nach dem Gaußschen Fehlergesetz verteilt sind und denselben mittleren Absolutwert haben, so findet man aus (1) durch eine einfache Mittelwertbildung

$$\overline{R^2} = \frac{1}{3}$$

und damit aus (2) in erster Näherung ($\alpha \ll 1$):

$$\overline{\delta\lambda} = \frac{2}{3} A.$$

Entfernung parallel zueinander aufgestellte Paraffinprismen $P_1 P_2$ von 10×20 mm Querschnitt. Bei der Streuung an diesen „Primärstrahlern" wird jede Elementarwelle, so kurz sie auch sein mag, in zwei symmetrisch gelegene, lückenlose Wellenzüge von etwa 2 cm Länge auseinandergezogen. Diese treffen nun den eigentlichen Versuchskörper, ein drittes Paraffinprisma S von 4×6 mm Querschnitt, welches parallel und in der Mitte zwischen P_1 und P_2 aufgestellt ist. Die an dem „Sekundärstrahler" S zum zweiten Mal gestreute Strahlung wurde in der Symmetrierichtung

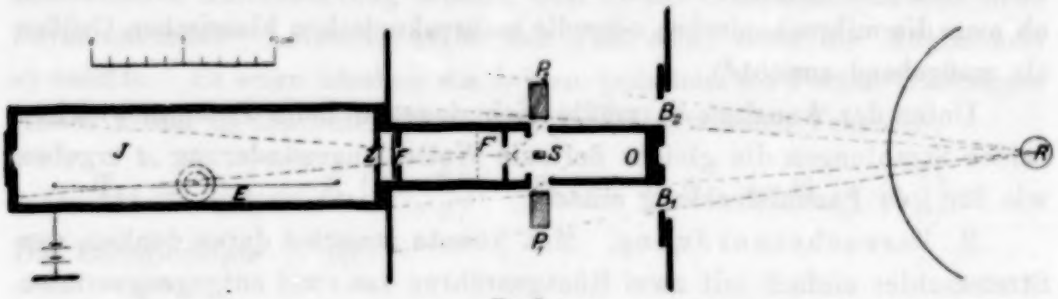


Fig. 1a.

der ganzen Anordnung mittels der Ionisationskammer J und vorzuschaltender Filter F auf ihre Absorbierbarkeit untersucht.

Das Röntgenrohr war ein Glühkathodenrohr mit Wolframanode, der Brennfleck hatte etwa 6 mm Durchmesser. Das Rohr wurde mit konstanter Gleichspannung von 100 bis 120 kV betrieben. Primärspannung und Röhrenstrom wurden dauernd kontrolliert und konstant gehalten. Bei der sehr geringen Intensität der zweimal gestreuten Strahlung, welche außerdem noch durch die Filter auf einen möglichst kleinen Bruchteil herunterabsorbiert werden sollte, mußte größte Sorgfalt auf Vermeidung falschen Lichtes verwandt werden. Hierzu diente der „Sack" O und eine Reihe von Bleiblenden, deren Anordnung aus der Figur ersichtlich ist. Die drei Strahler $P_1 P_2 S$, welche leicht auswechselbar waren, hatten 7 cm Höhe, von denen aber nur die mittleren 3 cm ausgenutzt wurden (Fig. 1b); so konnten auch die Halter H an den Enden der Strahler keine Störung verursachen. Die Ionisationskammer war $55 \times 130 \times 200$ mm groß, aus Zinkblech mit starker Bleiverkleidung hergestellt und mit einem CH_3J-Luftgemisch (etwa 1:3) von Atmosphärendruck gefüllt. Das Eintrittsfenster Z der Kammer war 10×30 mm groß und mit dünnem Zelluloid verschlossen. Am anderen Ende der Kammer befand sich ein kleines rundes Fenster, welches ebenso wie ein ähnliches im Sack O zur optischen Justierung der ganzen Anordnung diente und bei der Messung mit dickem Blei verschlossen war. Die innere Elektrode E bestand aus

0,02 mm starkem Aluminium, der mit Schutzring versehene Isolator aus Bernstein. Die Aufladung der inneren Elektrode wurde mit einem Lutz-Edelmannschen Fadenelektrometer neuerer Konstruktion gemessen[1]), dessen Empfindlichkeit je nach der zu messenden Intensität bis maximal 50 Skt./Volt eingestellt wurde. Die Ausschläge erwiesen sich im benutzten Teil der Skale als vollkommen proportional der Spannung.

3. Messungen mit der Gesamtstrahlung. Zunächst wurden außer den Absorptionsfiltern F keine weiteren Filter in den Strahlengang gebracht. Die Röhrenspannung betrug bei diesen Versuchen 100 kV, der Röhrenstrom 3 mA. Der gesuchte Effekt würde darin bestehen, daß die von S ausgehende Strahlung härter ist, wenn beide Primärstrahler $P_1 P_2$ aufgestellt sind, als wenn nur einer von ihnen vorhanden ist. Im zweiten Falle erhält man nämlich gegenüber den auf S auffallenden Strahlen die normale Comptonverschiebung, während im ersten Falle diese Verschiebung kleiner als die normale sein sollte. Als rationellste Anordnung der Einzelmessungen erwies sich folgende. Bei festgehaltener Filterdicke von F und eingesetztem Sekundärstrahler S wurde die Ionisation gemessen: 1. ohne P_1 und P_2; 2. mit P_1, ohne P_2; 3. mit P_1 und P_2; 4. ohne P_1, mit P_2; 5. ohne P_1 und P_2. Auf diese Weise wurde die Unbequemlichkeit umgangen, die Strahler wieder genau in eine frühere Stellung bringen zu müssen. Das Mittel der Ablesungen 1 und 5, welches den Nullstrom darstellt, wurde von den übrigen in Abzug gebracht. In derselben Weise wurde für verschiedene Filterdicken verfahren. Die so erhaltenen korrigierten Ionisationen zeigt Tabelle 1, Spalte 2, 3 und 5. Wäre der gesuchte Effekt vorhanden, so sollten die Zahlen der Spalte 5 gegenüber der Summe von Spalte 2 und 3 (Spalte 4) eine Differenz Δ aufweisen, welche mit zunehmender Filterdicke relativ wachsen sollte. Wie Spalte 6 zeigt, ist keine Andeutung eines solchen Effekts erkennbar; in dieser Spalte bedeutet + eine Abweichung in dem gesuchten Sinne[2]). Die Messungen bei der größten Filterdicke stehen den übrigen etwas an

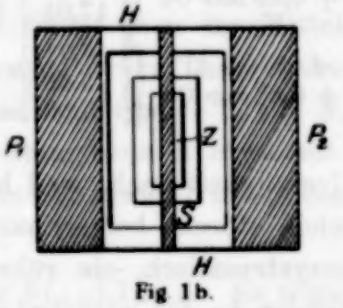


Fig 1b.

[1]) C. W. Lutz, ZS. f. Phys. **24**, 166, 1923.

[2]) Unabhängig von dem gesuchten Effekt könnte man eine +-Abweichung erwarten, die von solchen Strahlen herrührt, welche durch dreimalige Streuung, nämlich auf den Wegen $P_1 - P_2 - S$ und $P_2 - P_1 - S$ in die Kammer gelangen; diese Abweichung würde aber ganz in die Meßfehlergrenze fallen, wie man leicht nachrechnet.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Filter	(P_1, O)	(O, P_2)	$(P_1, O) + (O, P_2)$	(P_1, P_2)	Δ Proz.	J_S	J_P	Δ_C Proz.
1,02 mm Al	29,05	28,03	57,08	56,93	− 0,3	0,577	0,642	+ 11
	29,01	28,13	57,14	57,50	+ 0,6			
	27,69	26,83	54,52	54,73	+ 0,4			
1,02 mm Al + 0,29 mm Cu	17,20	17,65	34,85	34,80	− 0,1	0,093	0,148	+ 59
	17,42	17,50	34,92	34,97	+ 0,1			
	17,01	16,54	33,55	33,41	− 0,4			
1,02 mm Al + 0,58 mm Cu	5,71	6,49	12,20	12,14	− 0,5	0,030	0,062	+ 107
	5,66	5,79	11,45	11,12	− 2,9			
	5,60	5,65	11,25	11,28	+ 0,3			

Genauigkeit nach, weil hier der Nullstrom mit seinen Schwankungen sich schon störend bemerkbar machte. Diese Schwankungen waren im übrigen unsystematisch, sie rührten lediglich her von den statistischen Schwankungen in der natürlichen α-Strahlung der Kammer. Die verschiedenen Messungen wurden mit verschiedenen Elektrometerempfindlichkeiten ausgeführt, sind also nicht miteinander vergleichbar. Die Unterschiede zwischen den Spalten 2 und 3 rühren von kleinen Unsymmetrien in der Anordnung her, die belanglos sind.

Wurde nur einer der drei Strahler P_1 P_2 S eingesetzt, so ergab sich kein meßbarer Unterschied gegen den Strom, der bei Fehlen aller drei Strahler bestand. Dies beweist, daß in der Tat nur die an P_1 bzw. P_2 und an S gestreute Strahlung gemessen wurde. Es wurden auch Blindversuche in der Weise angestellt, daß zwei Radiumpräparate einzeln oder zusammen in solche Entfernung von der Kammer gebracht wurden, daß sie etwa die in den obigen Versuchen gemessenen Ionisationen hervorriefen. Auch hierbei zeigte sich, wie zu erwarten, einfache Addition der Einzelionisationen; damit scheidet auch die Möglichkeit aus, daß der etwa vorhandene Effekt durch Sättigungsmangel in der Kammer oder dergleichen verdeckt wurde.

Um nun einen Anhalt für die Größe des Effekts zu erhalten, mit der überhaupt gerechnet werden konnte, wurde die Absorbierbarkeit der von S ausgehenden Strahlung verglichen mit derjenigen der auf S auffallenden Strahlung, welche um den ganzen Comptoneffekt härter ist. Hierzu wurde zunächst bei konstanter Elektrometerempfindlichkeit die Absorptionskurve der zweimal gestreuten Strahlung in der ursprünglichen Anordnung aufgenommen; die Intensitäten J_S, bezogen auf die Anfangs-

intensität ohne Filter, zeigt Spalte 7 der Tabelle 1. Hierauf wurde der Strahler P_1 an die Stelle von S gesetzt, seitlich vom Rohr aus bestrahlt und wiederum die Absorptionskurve der (jetzt nur einmal gestreuten) Strahlung mit denselben Filtern aufgenommen, wobei natürlich die Elektrometerempfindlichkeit ganz wesentlich reduziert werden mußte. Die so gewonnenen relativen Intensitäten J_P zeigt Spalte 8 der Tabelle 1. In Spalte 9 ist endlich der prozentuale Unterschied Δ_C von Spalte 8 gegen 7 aufgeführt. Dieser Unterschied entspricht also einer Härteänderung um den vollen Comptoneffekt. Berechnet man zur Kontrolle aus den Absorbierbarkeiten die effektiven Wellenlängen, so findet man im Mittel eine Wellenlängenänderung von 0,030 Å, wie etwa nach der Theorie des Comptoneffekts zu erwarten ist[1]). Vergleicht man nun Spalte 6 und 9, so ergibt sich, daß eine bei beiderseitiger Bestrahlung von S etwa auftretende Änderung des Comptoneffekts nicht mehr als etwa 1 Proz. des gewöhnlichen Comptoneffekts betragen könnte[2]).

4. Messungen mit monochromatisierter Strahlung. Es wäre denkbar, daß zwar nicht die Bremsstrahlung, wohl aber die charakteristische Strahlung den gesuchten Effekt aufweist. Bei den bisher beschriebenen Versuchen enthielt die Strahlung schon einen merklichen Bruchteil W K-Strahlung, die sich namentlich bei den größeren Filterdicken wohl hätte bemerkbar machen müssen. Immerhin erschien es angebracht, weitere Versuche aus diesem besonderen Gesichtspunkt anzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Röhrenspannung auf 120 kV konst. erhöht; die Stromstärke konnte dann allerdings nicht höher als 2 mA gewählt werden, da sonst die Hochspannungsanlage nicht mit genügender Konstanz arbeitete. Weiter wurde durch passende Filter die W K-Strahlung möglichst weitgehend ausgesondert. Diese Filter konnten entweder unmittelbar hinter das Rohr oder vor die Ionisationskammer geschaltet werden. Im zweiten Falle konnte das Monochromatisierungsfilter gleichzeitig als Absorptionsfilter dienen, was bei der geringen zur Ver-

---

[1]) Diese und die im folgenden vorkommenden Umrechnungen von Absorptionskoeffizienten auf Wellenlängen und umgekehrt, wurden nach der Tabelle von S. J. M. Allen ausgeführt (Phys. Rev. **24**, 1, 1924; Geiger-Scheels Handb. d. Phys. XXIII, 317, 1926). Für die exakte Bestimmung von Absorptionskoeffizienten war die Anordnung natürlich nicht geeignet; solche waren aber auch nicht erforderlich.

[2]) Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß mit einer Änderung der Comptonverschiebung wahrscheinlich auch eine solche des Streukoeffizienten verbunden wäre, so daß schon bei der Filterdicke Null ein Effekt der gesuchten Art erwartet werden könnte.

fügung stehenden Intensität einen wesentlichen Vorteil bedeutete. Dieses Verfahren wurde daher zunächst angewendet. Hierbei war jedoch zu berücksichtigen, daß die W-Linien infolge des zweimaligen Comptoneffekts nach längeren Wellen zu verschoben waren. Als Filtermaterial kam daher nicht mehr Wolfram in Frage. Am geeignetsten erschien für diesen Zweck Erbium; die Er K-Kante liegt bei 0,214 Å, während die um $3/2\,\Delta$ verschobene W $K\beta$-Linie 0,216 Å haben würde. Die Er K-Kante ist hiernach immer noch kurzwelliger als die W K-Linien, selbst wenn diese vermöge des gesuchten Effekts um die Hälfte der Comptonverschiebung kurzwelliger sein sollten als nach der gewöhnlichen Theorie[1]). Das Filter bestand aus einer Zelluloidküvette, welche mit feinpulverigem Er_2O_3 gefüllt war. Die Substanz war genügend rein[2]). Das Filter wurde nicht bei F eingeschaltet, sondern etwas weiter von der Kammer entfernt bei F' (Fig. 1), um die im Filter erregte Er K-Strahlung möglichst von der Kammer fernzuhalten. Die Flächendichte des Filters betrug 0,25 g Er/cm²; an der kurzwelligen Seite der Er K-Kante ließ es hiernach nur 1 bis 2 Proz. durch. Die durchgehende Strahlung erwies sich durch Absorptionsversuche mit Aluminium und Kupfer als praktisch homogen von der Wellenlänge 0,257 Å; dies ist gerade die theoretische Wellenlänge der verschobenen W $K\alpha$-Linie (0,209 + 0,048 Å).

Das Meßverfahren war wieder das in Ziffer 3 beschriebene. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Jeder Δ-Wert ist wieder das Mittel aus mindestens drei unabhängigen Messungen. Die Werte Δ_C, welche der vollen Comptonverschiebung entsprechen, konnten in diesem Falle nicht gut experimentell bestimmt werden und wurden deshalb errechnet aus den Absorptionskoeffizienten für 0,209 + 0,048 und 0,209 + 0,024 Å in Er, Cu und Al. Auch hier zeigt sich keine Andeutung von dem gesuchten Effekt.

---

[1]) An sich wäre natürlich der gewünschte Zweck noch besser erreicht worden, wenn nur die W $K\alpha$-Linie isoliert worden wäre. Dies schien jedoch deshalb nicht zweckmäßig, weil über eine eventuelle Verbreiterung der Linien bzw. Verdopplung durch wiederholte Streuung in den ziemlich ausgedehnten Streukörpern wenig Sicheres bekannt war, so daß die Gefahr bestand, daß bei Vorhandensein des gesuchten Effekts ein Teil der Linienintensität über die K-Kante des Filters hinübertrat, was die Verhältnisse in unübersehbarer Weise kompliziert hätte. Aus demselben Grunde erschien es nicht zweckmäßig, etwa das Hinübertreten über die K-Kante des Filters geradezu als Kriterium für eine Härteänderung zu benutzen, wie es gelegentlich schon geschehen ist.

[2]) Die größte Verunreinigung war Holmium mit weniger als 1 Proz. Herrn Geheimrat K. Hofmann bin ich für die bereitwillige Überlassung des schönen Präparats zu großem Dank verpflichtet.

Vom Standpunkt strenger Folgerichtigkeit mag man gegen diese Messungen noch den Einwand erheben, daß bei dem kritischen Streuvorgang im Sekundärstrahler die Bremsstrahlung noch stark vertreten war und eine Beeinflussung durch diese denkbar wäre. Es wurde deshalb noch versucht, Messungen mit primär monochromatisierter Strahlung

Tabelle 2.

1	2	3	4
Primärfilter	Filter vor der Kammer	Δ Proz.	Δ_C Proz.
—	1,02 mm Al + 0,25 g Er	— 0,1	+ 33
	1,02 mm Al + 0,29 „ Cu + 0,25 g Er	+ 0,2	+ 62
0,34 g W	—	+ 0,6	0
	1,02 mm Al + 0,29 „ Cu	+ 0,2	+ 24

zu machen. Hierzu wurden acht „Verstärkerschirme“ ($CaWO_4$) von zusammen 0,34 g W/cm² vor die Blenden $B_1 B_2$ gesetzt (Fig. 1). Die so gefilterte Strahlung der Röhre erwies sich als praktisch homogen von der Wellenlänge 0,22 Å (W $K\alpha = 0{,}21$ Å). Leider war aber die Strahlung durch die Wolframfilter bereits so weit geschwächt, daß die Dicke der Absorptionsfilter vor der Kammer nicht so weit gesteigert werden konnte wie bei den vorigen Versuchen, obwohl teilweise ein größerer Sekundärstrahler von 9×10 mm Querschnitt eingesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind mit in die Tabelle 2 aufgenommen; Δ_C ist wiederum errechnet. Auch hier kann man schließen, daß ein Effekt der gesuchten Größe nicht auftritt, obwohl diese Messungen wegen der geringeren zur Verfügung stehenden Intensität den übrigen an Genauigkeit nachstehen. Die Messungen ohne Filter vor der Kammer zeigen, daß auch der Streukoeffizient sich bei beiderseitiger Bestrahlung nicht ändert.

5. Diskussion des Ergebnisses. Das Ergebnis der beschriebenen Versuche ist wohl eindeutig, selbst wenn man die geometrischen Unvollkommenheiten der Versuchsanordnung berücksichtigt, wie die endliche Ausdehnung des Brennfleckes und der Streustrahler. Es besagt, daß die Lichtquanten in der diffusen Strahlung ebenso wie in der gerichteten den Impuls $h\nu/c$ haben. Zu demselben Resultat ist bekanntlich Einstein

durch theoretische Betrachtungen über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen gelangt. Die gegenüber dieser wichtigen Theorie erhobenen Zweifel[1]) sind damit entkräftet.

Hiernach sind also die Lichtquanten den ebenen Partialwellen des Strahlungsfeldes zuzuordnen. Denken wir uns den einfachsten Fall zweier unter beliebigem Winkel gekreuzter ebener Wellen von gleicher Wellenlänge, so ist die Richtung des Impulses des einzelnen Quants nicht die irgendwie klassisch zu berechnende, sondern die einer komponierenden Welle, sie verläuft also schräg zu den Interferenzebenen. Nun kann man aber durch passende Wahl der Polarisationsverhältnisse erreichen, daß Interferenzebenen vollständiger Dunkelheit, d. h. vollständigen Verschwindens des elektrischen Vektors entstehen, in denen dann keine Lichtquanten nachweisbar sind. Dies ist anschauungsmäßig nicht mit unserem Resultat vereinbar. Es zeigt sich also, daß die raumzeitliche Lokalisierbarkeit der Quanten nicht so weit geht, daß allgemein von einer kontinuierlichen „Bewegung" gesprochen werden kann. Hierin erblicken wir das Hauptresultat der Untersuchung.

Um diese Schwierigkeit würde man auch nicht durch die Annahme herumkommen, daß die konstante Gesamtenergie eines Lichtquants aus zwei Teilen, nämlich einem „elektrischen" und einem „magnetischen" besteht, zwischen welchen Umwandlungen vor sich gehen können, obwohl eine solche Vorstellung vielleicht dazu dienen könnte, auch die magnetischen Wirkungen der Strahlung in die Quantentheorie einzubeziehen.

Man könnte auch noch auf den Ausweg verfallen, daß in den dunklen Stellen eines Interferenzfeldes die Lichtquanten zwar vorhanden, aber weniger absorbierbar seien als in den hellen Stellen. Dann müßte der Absorptionskoeffizient, den man etwa durch Variation der Dicke eines Bolometerstreifens bestimmen könnte, in einem Interferenzmaximum einen anderen Wert haben als in einem Minimum. Es ist mir nicht bekannt, ob ein derartiger Versuch bisher ausgeführt ist, doch ist wohl an seinem negativen Ausgang nicht zu zweifeln.

Will man aber doch, „so gut es geht", die Lichtquanten in Raum und Zeit einordnen, so müßte man sagen: Trotz konstanter Energie und konstanten Impulses ist die Anordnung so, als ob sie in den hellen Teilen des Interferenzfeldes länger verweilten und dafür die dunklen Stellen übersprängen. Der Wert einer solchen Ausdrucksweise ist aber wohl sehr problematisch.

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **22**, 313, 1923; P. Jordan, ZS. f. Phys. **30**, 297, 1924. — Vgl. hierzu auch A. Einstein, ZS. f. Phys. **31**, 784, 1925.

Wir sind nunmehr in der Lage, auf rein experimenteller Grundlage eine vollständige Antwort zu geben auf die Frage, wieweit ein beliebiger Strahlungsvorgang, bestehend aus Emissions-, Streu- und Absorptionsprozessen, sich in der Lichtquantensprache beschreiben läßt. Fig. 2 stelle eine ideale Versuchsanordnung dar. E sei ein emittierendes Atom, $S_1 S_2$ zwei streuende freie Elektronen, A ein absorbierendes Atom in dem von S_1 und S_2 erzeugten Interferenzfeld. Wird an A ein Absorptionsprozeß beobachtet, so hat das Atom E ein Lichtquant entweder nach S_1 oder nach S_2 entsandt[1]), wobei es einen Rückstoß in entgegengesetzter Richtung erlitten hat. Ebenso muß das getroffene Streuelektron, und nur dieses, einen Rückstoß erfahren haben[2]). Schließlich ist das Quant in gerader Richtung zum Atom A gelangt, dem es bei der Absorption einen Stoß in derselben Richtung erteilt hat (die Emissions- und Absorptionsstöße sind zwar noch nicht direkt nachgewiesen, doch ist an ihrer Existenz nach Analogie der Streustöße wohl nicht gut zu zweifeln). Befindet das absorbierende Atom sich an einer elektrisch dunklen Stelle (A'), und vermag es magnetische Energie nicht zu absorbieren, so wird es von jedem Quant, welches auf es zufliegt, in nicht näher zu beschreibender Weise, gleichsam in einer anderen Dimension, über- oder umgangen, ohne mit ihm in Wechselwirkung treten zu können. Liegt dahinter in derselben Richtung ein anderes Atom an einer hellen Stelle, so kann dieses dasselbe Quant absorbieren.

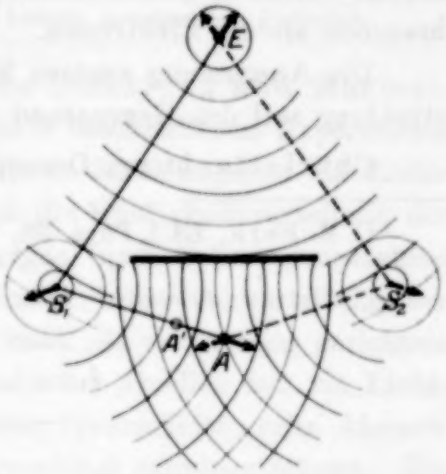


Fig. 2.

Interessant ist von unserem Gesichtspunkt aus noch ein Blick auf die Theorie der Materie; es häufen sich ja jetzt die Anzeichen für eine weitgehende Analogie zwischen Strahlung und Materie. Auch hier sind zwei wesentlich verschiedenartige Standpunkte in bezug auf das Verhältnis der Teilchen zu den „Materiewellen" vertreten worden. Während einerseits versucht wurde, die Elementarteilchen der Materie selbst aus interferierenden Wellen aufzubauen[3]), wurde andererseits das Wellenfeld

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **37**, 547, 1926.
[2]) W. Bothe u. H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.
[3]) E. Schrödinger, z. B. Naturw. **14**, 664, 1926.

nur als ein „Wahrscheinlichkeitsfeld“ gedeutet, so daß die Wellenintensität die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Teilchens an der betreffenden Stelle bestimmen sollte[1]). Nach dem hier Auseinandergesetzten wird man geneigt sein, der zweiten Möglichkeit den Vorzug zu geben, soweit Analogieschlüsse berechtigt sind. Allerdings würde man dann wiederum darauf verzichten müssen, die Bewegung eines Materieteilchens genau beschreiben zu können. Aber die Vorstellung der Diskontinuität, z. B. der Elektronenbewegung in Kraftfeldern, ist ja so alt wie die Quantentheorie selbst. Gerade hierin kann man einen Hinweis darauf erblicken, daß die Lichtquanten nicht weniger Realität zu besitzen brauchen als die Elektronen.

Die Anwendung unseres Ergebnisses auf die Theorie der Hohlraumstrahlung soll den Gegenstand einer folgenden Notiz bilden.

Charlottenburg, Dezember 1926.

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

Zur Statistik der Hohlraumstrahlung.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

Auf Grund des experimentell festgestellten Zusammenhanges zwischen Lichtquanten und ebenen Partialwellen werden die Elementarprozesse der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie so formuliert, daß 1. spontane Prozesse sich als Spezialfall der induzierten darstellen, 2. die Gruppierung der Lichtquanten sich als stationär erweist, 3. diese Gruppierung mit der Boseschen Statistik in Einklang kommt. Die Energieschwankungen in der Strahlung werden aus dem Dualismus von Wellen und Lichtquanten heraus anschaulich gedeutet.

1. Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie.

Durch die in einer vorhergehenden Arbeit[1]) beschriebenen Experimente wurde sichergestellt, daß auch in einem diffusen Strahlungsfeld ein Lichtquant $h\nu$ den Impuls $h\nu/c$ besitzt, und daß die Häufigkeitsverteilung der Lichtquanten in bezug auf die Richtungen und Schwingungszahlen bestimmt ist durch die klassisch gerechnete Intensitätsverteilung der Lichtwellen. Genauer gesprochen wird man, da eine streng gerichtete und monochromatische Welle kein physikalisches Gebilde ist, ein Lichtquant einem Strahlenbündel von endlichem Querschnitt, sehr kleinem Frequenzbereich und sehr kleinem Öffnungswinkel zuordnen müssen. Um nun einerseits die einzelnen Bündel als unabhängig ansehen zu können, andererseits dem betrachteten Strahlungsvolumen die genügende Zahl von Freiheitsgraden zu sichern, wird man die Bestimmungsstücke der einzelnen Bündel so zu wählen haben, daß sie „Elementarbündel“ im Laueschen Sinne darstellen[2]). Wir betrachten demnach als die eigentlichen unabhängigen Elemente einer Strahlungsstatistik nicht die einzelnen Lichtquanten, sondern die praktisch monochromatischen und parallelen Elementarbündel mit den zugehörigen Quanten. Jedes Elementarbündel kann beliebig viele Quanten enthalten; die Zahl der Elementarbündel in einem Strahlungsvolumen V und einem Frequenzbereich $d\nu$ ist

$$F = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3}. \tag{1}$$

Nur soweit es möglich ist, eine Zerlegung der Strahlung in praktisch monochromatische und parallele Elementarbündel vorzunehmen, wird man mit Lichtquanten in der üblichen Weise rechnen können; anderenfalls

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **41**, 332, 1927.

[2]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914.

(z. B. bei inneratomaren Vorgängen, wie „innerer Absorption" von Atomstrahlung usw.) wird man zum mindesten darauf rechnen müssen, daß den Lichtquanten abweichende Eigenschaften zuzuschreiben sind.

So ist es zu verstehen, daß die Lichtquanten nicht in dem Maße statistisch unabhängig angenommen werden können, wie die Gasatome der älteren Gastheorie. In der Tat wird ja erst durch Annahme von Kopplungen zwischen den Einzelquanten die Bosesche Statistik[1]) verständlich, wie von verschiedenen Seiten bemerkt wurde[2]). Gerade dieser Umstand läßt es nun aber wünschenswert erscheinen, die bekannte Einsteinsche Theorie der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, welche ja ebenfalls nur mit isolierten Quanten rechnet, in einer Form darzustellen, welche auch erkennen läßt, daß nicht nur die Zahl, sondern auch die Gruppierung der Quanten im thermischen Gleichgewicht stationär ist, und welche das Gesetz dieser Gruppierung aufzustellen erlaubt. Es wird sich zeigen, daß man genau zu den Boseschen Formeln kommt[3]).

Wir beweisen, daß folgende beiden Arten von Elementarprozessen zusammen der im obigen Sinne verschärften Stationaritätsbedingung genügen:

a) Aus einem mit s Quanten von der Schwingungszahl ν besetzten Elementarbündel absorbiert ein Atom ein Quant heraus, indem es von der Energiestufe W_1 zur Energiestufe W_2 übergeht ($W_2 - W_1 = h\nu$). Die Häufigkeit solcher Prozesse nehmen wir mit Einstein proportional der Energiedichte an, sie sei also[4])

$$B_1^2 s n_s e^{-\frac{W_1}{kT}}, \tag{2}$$

wo n_s die Zahl der s-quantigen Elementarbündel von der Schwingungszahl ν im ganzen Hohlraum bezeichnet.

b) Umgekehrt kann ein Atom im Zustande W_2 unter dem Einfluß eines mit $s - 1$ Quanten besetzten Elementarbündels ein Quant in dieses hineinemittieren, wobei es in den Zustand W_1 übergeht. Die Häufigkeit

---

[1]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **34**, 364 (Fußnote 1), 1925; A. Landé, ebenda **33**, 571, 1925.

[3]) Ein früherer Versuch in dieser Richtung, welcher von der Vorstellung der Mehrfachquanten ausging, erwies sich trotz gewisser Einzelerfolge nicht als sehr fruchtbar (W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924).

[4]) Von der Einsteinschen Gasentartung sehen wir hier der Einfachheit halber ab; vgl. hierzu P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 649, 1925.

dieser Prozesse sei aber nicht genau proportional der Energiedichte $(s-1)n_{s-1}$, sondern

$$B_2^1 s n_{s-1} e^{-\frac{W_2}{kT}}. \tag{3}$$

Thermisches Gleichgewicht besteht, wenn

$$B_1^2 = B_2^1$$

und

$$n_s = n_{s-1} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

ist. Dies ergibt

$$n_s = n_0 e^{-\frac{sh\nu}{kT}},$$

wo n_0 die Zahl der leeren Bündel ist. Nun ist

$$\sum_{s=0}^{\infty} n_s = \frac{n_0}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = F, \tag{4}$$

somit

$$n_s = F\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-\frac{sh\nu}{kT}}. \tag{5}$$

Die Gesamtenergie von der Schwingungszahl ν wird damit

$$E = \sum_{s=0}^{\infty} sh\nu \cdot n_s = F \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{6}$$

das ist die Plancksche Formel.

Wir haben bei dieser Herleitung überhaupt nicht von „spontanen" Prozessen gesprochen. Wenn man jedoch will, kann man sagen, daß solche in unserem Ansatz (3) für die Häufigkeit der Emissionsprozesse einbegriffen sind, indem der mit der Energiedichte proportionale Teil

$$B_2^1 (s-1) n_{s-1} e^{-\frac{W_2}{kT}}$$

sich auf die erzwungenen, der Rest

$$B_2^1 n_{s-1} e^{-\frac{W_2}{kT}}$$

auf die spontanen Prozesse bezieht. Man erhält dann nämlich für das Verhältnis der Gesamthäufigkeiten induzierter und spontaner Emissionen nach (4) und (6)

$$\frac{\sum s n_s}{\sum n_s} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{E}{Fh\nu} = \frac{c^3}{8\pi h} \frac{\varrho_\nu}{\nu^3},$$

genau wie in der ursprünglichen, mehr summarischen Form der Theorie (ϱ_ν = spektrale Energiedichte). Es darf wohl als ein Vorzug dieser

Darstellung angesehen werden, daß die spontanen Prozesse ihrer Sonderstellung gegenüber den erzwungenen entkleidet werden.

Die sinngemäße Übertragung dieser Überlegungen auf den stationären Energieaustausch zwischen Strahlung und freien Elektronen[1]) ist so zwangsläufig, daß kaum näher darauf eingegangen zu werden braucht. Man hat nach Analogie des vorigen die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron den Übergang eines Quants aus einem s-quantigen Bündel von der Schwingungszahl ν in ein anderes s_1-quantiges von der Schwingungszahl ν_1 vermittelt, proportional $s n_s^{\nu} \cdot (s_1 + 1) n_{s_1}^{\nu_1}$ anzusetzen. Ganz entsprechendes gilt für die allgemeineren von Einstein und Ehrenfest behandelten Fälle von Wechselwirkung[2]).

Das Hauptresultat der Betrachtung ist nun aber, daß unser Ausdruck (5) genau übereinstimmt mit Boses Ausdruck für die Zahl der mit s Quanten besetzten Zellen des Phasenraumes; in der Tat ist ja die Gesamtzahl der Zellen gleich der Zahl F der Elementarbündel[3]). Damit ist es gelungen, den Boseschen Formalismus ins Anschauliche zu übertragen.

2. Die Deutung der Energieschwankungen. Es wäre jetzt leicht zu zeigen, daß das Verteilungsgesetz (5) der Quanten auf die Elementarbündel zu dem bekannten Ausdruck $\overline{\Delta^2}$ für das mittlere Quadrat der Energieschwankungen führt, nämlich[4])

$$\overline{\Delta^2} = \frac{E^2}{F} + h\nu E = \overline{\Delta_{\mathrm{kl}}^2} + \overline{\Delta_{\mathrm{qu}}^2}. \tag{7}$$

Wir ziehen es jedoch vor, die Energieschwankungen von einer anderen aufschlußreicheren Seite zu betrachten, indem wir sie unmittelbar aus der dualistischen Vorstellung von der Strahlung heraus zu berechnen versuchen. Nach dieser ist das klassische Wellenfeld ein „Wahrscheinlichkeitsfeld"; die klassisch gerechnete Energiedichte an einer Stelle gibt die Wahrscheinlichkeit, daß an dieser Stelle sich ein Lichtquant befindet. Diese Wahrscheinlichkeit ist unabhängig davon, ob sich außerdem noch irgendwo im betrachteten Elementarbündel Quanten befinden, und sie ist so normiert, daß die mittlere Gesamtenergie aller im Bündel enthaltenen Quanten gleich der klassisch gerechneten Energie des Bündels ist. Wir

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

[2]) A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

[3]) Vgl. hierzu auch schon A. Landé, a. a. O.

[4]) A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 189, 1909; M. v. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 198, 1915.

werden der Kürze halber einfach von der „Wellenenergie“ und der „Quantenenergie“ sprechen, obwohl nur die letztere wirkliche Energie ist.

Es sei nun

$$\varepsilon_0 = \frac{E}{F} \tag{8}$$

die mittlere (Wellen- und Quanten-) Energie eines Elementarbündels. Wir haben dann zweierlei Schwankungsursachen zu unterscheiden:

a) Die Wellenenergie, die mit $\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta_{kl}$ bezeichnet werde, schwankt um ε_0 nach klassischen Gesetzen; das mittlere Schwankungsquadrat ist[1])

$$\overline{\delta_{kl}^2} = \varepsilon_0^2. \tag{9}$$

b) Der letzte Ausdruck würde bereits die vollständige Schwankung darstellen, wenn die Wellenenergie stets genau die wirkliche Energie wäre. Dies ist aber nicht der Fall, denn bei vorgegebener Wellenenergie ε schwankt noch die Zahl s der Quanten um den Mittelwert

$$s_0 = \frac{\varepsilon}{h\nu}, \tag{10}$$

und zwar ist das Schwankungsgesetz offenbar genau dasselbe, wie für die Zahl der Molekeln in einem Volumen eines idealen Gases. Das mittlere Schwankungsquadrat der Zahl ist also s_0, dasjenige der Energie mithin $s_0 (h\nu)^2 = \varepsilon h\nu$, und wenn man noch über ε mittelt:

$$\overline{\delta_{qu}^2} = \varepsilon_0 h\nu. \tag{11}$$

Diese beiden Schwankungsquadrate (9) und (11) addieren sich nun (Beweis s. Anhang); um das gesamte Schwankungsquadrat für die Strahlung zu erhalten, braucht man dann nur noch mit der Zahl F der unabhängigen Elementarbündel zu multiplizieren und erhält nach (8) genau den Ausdruck (7).

Ein wesentlicher Vorzug dieser Herleitung gegenüber den verschiedenen bisherigen besteht darin, daß sie unmittelbar anschaulich macht, wie die Zusammensetzung des Schwankungsquadrats aus einem wellentheoretischen und einem quantentheoretischen zustande kommt. Im Wienschen Gebiet geben die Lichtquantenschwankungen deshalb den Ausschlag, weil hier die Abstände der Quanten groß gegen die Wellenlänge sind, so daß der Wellenrhythmus in ihrer Verteilung gar nicht zur Geltung kommt. Im Rayleighschen Gebiet andererseits sind die Wellenschwankungen entscheidend, weil die Lichtquanten so dicht liegen,

[1]) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Les Théories statistiques en Thermodynamique.

daß die Wellen durch sie praktisch kontinuierlich und klassisch mit wirklicher Energie überzogen werden.

Wir wollen jetzt noch weiter gehen und außer der mittleren Schwankung noch die ganze Verteilungsfunktion der Schwankungen aufsuchen. Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elementarbündel die Wellenenergie ε hat, gilt der bekannte klassische Ausdruck

$$p_{\mathrm{kl}}\, d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_0} e^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}},$$

wo ε_0 die mittlere Energie ist. Ein solches Bündel enthält nach unserer Auffassung im Mittel s_0 Quanten [Gl. (10)]. Die Wahrscheinlichkeit, daß es s Quanten enthält, ist nach dem Poissonschen Theorem

$$p_{\mathrm{qu}} = \frac{s_0^s}{s!} e^{-s_0},$$

mithin die totale Wahrscheinlichkeit, daß ein Bündel von der gegebenen Temperatur s Quanten enthält:

$$p_s = \int_0^\infty p_{\mathrm{kl}}\, p_{\mathrm{qu}}\, d\varepsilon,$$

oder, wenn $\bar{s} = \varepsilon_0/h\nu$ das Gesamtmittel von s bezeichnet,

$$p_s = \frac{1}{\bar{s}\, s!} \int_0^\infty s_0^s e^{-s_0\left(\frac{1}{\bar{s}}+1\right)} ds_0 = \frac{1}{\bar{s}\, s!} \left(\frac{\bar{s}}{\bar{s}+1}\right)^{s+1} \int_0^\infty x^s e^{-x} dx.$$

Durch partielle Integration ergibt sich die Rekursionsformel

$$\frac{p_s}{p_{s-1}} = \frac{\bar{s}}{\bar{s}+1}$$

und

$$p_0 = \frac{1}{\bar{s}+1}.$$

Aus der Strahlungsformel (6) folgt

$$\bar{s} = \frac{E}{Fh\nu} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

mithin

$$p_s = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-\frac{s h\nu}{kT}}.$$

Die mittlere Zahl der s-quantigen Bündel wird dann

$$n_s = F p_s.$$

Dies ist aber genau derselbe Ausdruck (5), den wir zuvor auf gänzlich anderem Wege hergeleitet haben, und der auch mit der Boseschen Statistik im Einklang ist. Man darf wohl sagen, daß hierdurch sowohl das dualistische Bild von der Strahlung als auch die obigen Wechselwirkungsbetrachtungen an Überzeugungskraft gewinnen.

Anhang. Es sei $p_1(\varepsilon_1)$ die Wahrscheinlichkeitsfunktion für eine Größe ε_1 und

$$\overline{\varepsilon_1} = \int \varepsilon_1 p_1(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \tag{a}$$

der Mittelwert dieser Größe. Der jeweilige Wert von ε_1 sei mitbestimmend für die Wahrscheinlichkeit $p_2(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ einer zweiten Größe ε_2 (im Text kann ε_2 nur diskrete Werte annehmen). Dabei sei aber die besondere Voraussetzung gemacht, daß für jedes ε_1 der Mittelwert von ε_2 gleich ε_1 sei:

$$\overline{\varepsilon_2} = \int \varepsilon_2 p_2(\varepsilon_1, \varepsilon_2) d\varepsilon_2 = \varepsilon_1. \tag{b}$$

Wir bilden jetzt das mittlere Schwankungsquadrat von ε_1:

$$\overline{\delta_1^2} = \overline{\varepsilon_1^2} - \overline{\varepsilon_1}^2 = \int \varepsilon_1^2 p_1 d\varepsilon_1 - \varepsilon_0^2. \tag{c}$$

Ebenso bilden wir das mittlere Schwankungsquadrat von ε_2, zunächst wieder bei konstantem ε_1:

$$\overline{\delta_2^2} = \overline{\varepsilon_2^2} - \overline{\varepsilon_2}^2 = \int \varepsilon_2^2 p_2 d\varepsilon_2 - \varepsilon_1^2$$

und mitteln diesen Ausdruck nochmals in bezug auf ε_1:

$$\overline{\delta_2^2} = \int \overline{\delta_2^2} p_1 d\varepsilon_1 = \iint \varepsilon_2^2 p_1 p_2 d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 - \overline{\delta_1^2} - \varepsilon_0^2 \tag{d}$$

nach (c). Jetzt ist die totale Wahrscheinlichkeit für ε_2

$$p(\varepsilon_2) d\varepsilon_2 = d\varepsilon_2 \int p_1 p_2 d\varepsilon_1$$

und das resultierende mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{\delta^2} = \int \varepsilon_2^2 p(\varepsilon_2) d\varepsilon_2 - \left[\int \varepsilon_2 p(\varepsilon_2) d\varepsilon_2\right]^2.$$

Der zweite Summand ist nach (b) und (a) gleich $-\varepsilon_0^2$. Somit wird

$$\overline{\delta^2} = \iint \varepsilon_2^2 p_1 p_2 d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 - \varepsilon_0^2 = \overline{\delta_1^2} + \delta_2^2$$

nach (d). Dieses Resultat ist nicht so trivial wie es erscheinen mag, da die beiden Arten von Schwankungen miteinander gekoppelt sind.

Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt, Dezember 1926.

Ein neues Prinzip in der Dynamik der Lichtquanten.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

In Anlehnung an die früheren Arbeiten des Verfassers wird hier angenommen, daß die Bewegung eines Lichtquants mit der Geschwindigkeit $v < c$ sich nach der Gleichung $m\frac{dv}{dt} = F$ vollzieht. Dagegen gilt die Gleichung $c\frac{dm}{dt} = F$, wenn $v = c$ wird. Der Verfasser behauptet, daß diese zwei Gleichungen in gewissem Sinne formell identisch sind, und zieht hieraus einige merkwürdige Folgerungen.

Es liegt die Vermutung[1]) nahe, daß ein Lichtquant, wenn es sich mit einer Untergrenzgeschwindigkeit bewegt, den Gleichungen der klassischen Dynamik unterworfen ist. Also gilt in diesem Falle:

$$m\frac{dv}{dt} = F, \tag{1}$$

wobei die Masse m konstant bleibt und nur die Geschwindigkeit v sich verändert. Dagegen vollzieht sich die Bewegung mit der Grenzgeschwindigkeit c nach der Gleichung[2]):

$$c\frac{dm}{dt} = F, \tag{2}$$

wo umgekehrt nur m veränderlich ist. Ein stetiger Übergang von (1) zu (2) ist wohl auf Grund der dynamischen Gleichungen von Mezscherski[3]) denkbar. Deswegen liegt folgende Behauptung nahe:

Jede Bewegung eines Lichtquants, die sonst der Gleichung (2) gehorcht, kann als ein Grenzfall der Bewegungen, die der Gleichung (1) unterworfen sind, aufgefaßt werden.

Dieses Prinzip wird weiter in der folgenden etwas erweiterten Form benutzt:

Jede Beziehung, die aus der Gleichung (1) folgt, muß für $v = c$ auch vom Standpunkt der Gleichung (2) bestehen. Diese zwei Gleichungen sind insofern voneinander verschieden, als in der ersten m bzw. in der zweiten $v = c$ konstante Werte haben. Das Prinzip sagt aus, daß dieser Unterschied für die formellen Rechnungen ohne Belang ist.

---

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **34**, 402, 1925.
[2]) K. Schaposchnikow, ebenda **36**, 73, 1926.
[3]) Derselbe, ebenda **39**, 858, 1926.

Eine ganz einfache auf Grund der Gleichung (2) durchgeführte Rechnung[1]) ergibt folgende Werte für die Energie ε und den Impuls g eines Lichtquants:

$$\varepsilon = m c^2, \quad g = \frac{\varepsilon}{c}. \tag{3}$$

Nach dem Prinzip kann man dieselben Größen auch vom Ansatz (1) aus herleiten. Es folgt hieraus bekanntlich:

$$\varepsilon_1 = \frac{m v^2}{2} + \text{Const.}$$

$$g_1 = m v.$$

Eine Vergleichung mit den obenstehenden ε und g zeigt, daß in der Tat, wenn Const $= m c^2/2$ ist, g_1 und ε_1 für $v = c$ gleich g bzw. ε werden. Das ist die erste merkwürdige Folgerung. Wir ziehen gleich auch die anderen.

Es ergibt sich:

$$\varepsilon_1 = \frac{m v^2}{2} + \frac{m c^2}{2}.$$

Wir sehen, daß die Energie eines Lichtquants aus zwei voneinander unabhängigen Teilen besteht, die für $v = c$ einander gleich werden. Der erste Teil ist die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, den zweiten pflegt man als die innere Energie aufzufassen. Wir haben schon früher darauf hingewiesen[2]), daß diese Schlußfolgerung mit derjenigen der elektromagnetischen Theorie in vollem Einklang steht.

Nun ist die innere Energie ($m c^2/2$ der obigen Gleichung) ihrerseits in zwei Teile zerlegbar:

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m r^2 \omega^2}{2} + A.$$

Der erste Teil, wo r den Radius des Trägheitsmoments und ω die Winkelgeschwindigkeit bedeuten, stellt die Rotationsenergie, der zweite A die potentielle Energie dar. Aus der Tatsache, daß die Gesamtenergie $m c^2/2$ konstant bleibt, folgt, daß keine äußeren Kräfte existieren, deren Arbeit diese Energie zu verändern imstande wären, und insbesondere kein Kräftepaar. Deswegen bleibt das Impulsmoment auch konstant, d. h.

---

[1]) Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie folgt aus (2)

$$c^2 d m = F c d t = d \varepsilon.$$

Hieraus und aus der Annahme, daß einer Masse $m = 0$ auch eine Energie $\varepsilon = 0$ entspricht, bekommt man die im Text stehenden Beziehungen.

[2]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, l. c.

$$m r^2 \omega = \frac{h}{2\pi}, \tag{4}$$

wo h eine nicht näher definierte Konstante ist. Nach dem Prinzip muß diese Beziehung auch dann bestehen, wenn $r\omega = c$ wird. Also:

$$m r c = \frac{h}{2\pi}. \tag{5}$$

Hier ist schon die Masse m veränderlich. Die Formel (5) muß also für jede Masse gelten. Kombiniert man diese Behauptung mit der Beziehung (4), so kommt man zu dem Schlusse, daß h eine universelle Konstante[1]) ist. Da weiter $r\omega = c$[2]) ist, so ergibt sich:

$$m = \frac{h\omega}{2\pi c^2}.$$

Setzt man hier $\omega = 2\pi\nu$, wo ν die Schwingungszahl bedeutet, so folgt sofort:

$$m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

Nach der Beziehung (3) ergibt sich schließlich:

$$\underline{\varepsilon = h\nu}$$

und

$$g = \frac{h\nu}{c}.$$

Wir sehen also, daß das oben formulierte Prinzip ganz einfach und ungezwungen das Rätsel der Lichtquanten zu lösen imstande ist.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechnisches Institut, Dezember 1926.

---

[1]) Für eine andere Masse geschrieben, lautet die Formel (4): $m_1 r_1^2 \omega_1 = h_1/2\pi$ Daraus folgt, wie oben: $m_1 r_1 c = h_1/2\pi$. Aus der Gleichung (5), wo m veränderlich ist, ergibt sich weiter: $m_1 r_2 c = h/2\pi$. Unter der Bedingung, daß r eine eindeutige Funktion von m ist, folgt sofort: $r_2 = r_1$ und hieraus: $h = h_1$.

[2]) Es ist leicht zu sehen, daß diese Beziehung mit dem Ansatz von J. J. Tomson: $2\pi r = \lambda$, formell identisch ist.

Über die Beeinflussung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung mit einer Notiz über die Schmelz- und Umwandlungspunkte kaltbearbeiteter Metalle.

(Zur kinetischen Theorie von Kaltbearbeitung und Rekristallisation.)

Von **F. Sauerwald, H. Patalong** und **H. Rathke.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Januar 1927.)

Aus früheren Versuchen war geschlossen worden, daß der Vorgang der Kaltbearbeitung eine Erhöhung der Atombeweglichkeit im Raumgitter mit sich bringen müsse. Es wurde nunmehr die Verdampfungsgeschwindigkeit kaltbearbeiteter Metallbleche untersucht, um über den kinetischen Zustand in bearbeiteten Raumgittern etwas zu erfahren. Es zeigte sich in der Tat eine erhöhte Verdampfungsgeschwindigkeit kaltbearbeiteter Zn- und Ag-Bleche. — Diskussion über die kinetische Arbeitshypothese der Kaltbearbeitung und Rekristallisation — Vorläufige Mitteilung über Schmelzpunktserniedrigung nach Kaltbearbeitung.

In einer früheren Arbeit[1]) war nachgewiesen worden, daß in synthetischen Metallkörpern, die durch Fritten von pulverförmigen Metallkristalliten gewonnen werden können, und in denen schon ohne Kaltbearbeitung spontane Kristallisationen bei genügend hohen Temperaturen eintreten[2]), die Temperaturen beginnender Kristallisation durch Kaltbearbeitung zu tieferen Werten verschoben werden können. Aus dieser Erscheinung in erster Linie war geschlossen worden, daß der Vorgang der Kaltbearbeitung an und für sich allgemein die Bewegungsmöglichkeiten der Atome im Gitter bzw. von einem Gitter zum anderen und damit die Kristallisation erleichtern müsse. Aus der Tatsache, daß auch bei regulinischen, aus dem Schmelzfluß entstandenen Körpern mit zunehmendem Bearbeitungsgrad die Temperatur beginnender Rekristallisation sinkt, wäre der gleiche Schluß nicht eindeutig möglich gewesen, da in solchen Körpern, wenn Phasenänderungen ausgeschlossen sind, ohne Bearbeitung überhaupt keine Kristallisationen erfolgen und in ihnen besondere Kristallisationshindernisse — in erster Linie nach Tammann[3]) Fremdkörper an den Korngrenzen — angenommen werden müssen, in deren Wegschaffung auch allein bereits der in obiger Gesetzmäßigkeit zutage tretende Effekt der

[1]) ZS. f. Elektrochemie **29**, 79, 1923.
[2]) ZS. f. anorg. Chem. **122**, 277, 1922.
[3]) Ebenda **113**, 163, 1920.

Kaltbearbeitung regulinischer Körper gesehen werden könnte. Es wurden damals bereits noch weitere Hinweise auf eine Reihe Tatsachen gegeben, deren Deutung in dieselbe Richtung weist und es wurde gezeigt, daß nur eine auch die kinetischen Faktoren mitberücksichtigende Strukturtheorie diese Zusammenhänge erfassen kann; einige Möglichkeiten im einzelnen wurden aufgewiesen.

Inzwischen ist nun experimentell die Frage weiter behandelt worden, und auch die Möglichkeiten der kinetischen Strukturtheorie sind weiter verfolgt worden, wovon wir kurz etwa folgendes Bild gewinnen können.

Die Bewegungsmöglichkeiten der Atome in einem Kristallite-Konglomerat können durch die Vorgänge bei der Kaltbearbeitung und der einsetzenden Rekristallisation selbst in sehr verschiedener Weise beeinflußt werden. In den einzelnen homogenen Raumgitterbereichen treten bei der Kaltbearbeitung erstens elastische Deformationen auf. Die Kristallite werden durch ebene und gekrümmte Gleitflächen unterteilt und, wenigstens bei der Kaltbearbeitung immer, in bestimmter Weise orientiert.

Die elastischen Deformationen mit den eintretenden Änderungen der Gitterparameter müssen notwendigerweise eine Änderung des Schwingungszustandes mit sich bringen, so daß, je nachdem Kompression oder Dilatation vorliegt, der Platzwechsel der Atome in einem zunächst quantitativ allerdings schwer abzuschätzenden Maße erleichtert oder erschwert wird. In den Gleitflächen werden die Atomabstände sogar noch mehr, als den normalen elastischen Spannungen entspricht, verändert werden, so daß hier infolge Spaltenbildung, Bildung innerer Oberflächen, Schichten von Atomen noch weitergehend in ihren Bewegungsmöglichkeiten verändert werden.

Bei der Angleichung der Orientierung der Kristallite ist ein Effekt hinsichtlich der Bewegungsmöglichkeiten insofern zu erwarten, als nach ihr der Wettbewerb verschiedener Gitter um die Angliederung der an Korngrenzen sitzenden Atome an manchen Stellen auf Kosten anderer gegenüber der im Zustand regelloser Orientierung der Kristallite lebhafter werden wird; die extremen Fälle häufigen und seltenen Platzwechsels werden an Zahl zunehmen, oder, mit anderen Worten, die Kristallisationsmöglichkeiten werden im ganzen wachsen, da es auf die beweglichsten Atome hierbei ankommt.

Alle diese Einzelfälle hatten wir früher mit dem Ausdruck umschrieben, daß im kaltbearbeiteten Material die Funktion der Verteilung

der Amplituden der Atomschwingungen jedenfalls eine andere — extremere — sei als im normalen Stoff.

Natürlich erschien es unbedingt notwendig, eine Berechtigung der soeben skizzierten Auffassung an Hand von Tatsachen zu prüfen.

Das Vorhandensein der geschilderten Veränderungen würde Konsequenzen in ebenfalls 2 Gruppen von Erscheinungen, die den obigen zum Teil analog sind, nach sich ziehen. Zunächst müssen ohne Zweifel die Geschwindigkeiten von weiteren Vorgängen, die unmittelbar mit dem kinetischen Zustand zusammenhängen, in kaltbearbeiteten Körpern beeinflußt sein, also z. B. die Verdampfungsgeschwindigkeiten. Der Untersuchung derselben wandten wir uns zunächst zu. Des weiteren entsteht die Frage, inwieweit Gleichgewichtserscheinungen, die zwar einerseits thermodynamisch festgelegt sind, die sich aber auch als Spezialfälle kinetischer Vorgänge auffassen lassen, also in erster Linie Schmelzpunkte und vielleicht auch Umwandlungspunkte[1]), durch Kaltbearbeitung verändert sind. Das Verständnis für die Beeinflußbarkeit des Schmelzpunktes würde z. B. die bekannte Lindemannsche Auffassung desselben vermitteln. Diese Gruppe von Erscheinungen wurde vorläufig nur gestreift.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit kaltbearbeiteter und rekristallisierter Bleche.

Experimentelle Anordnung. Bei dieser Untersuchung handelte es sich zunächst darum, einen Überblick über die Größenordnung des eventuellen Unterschiedes in der Verdampfungsgeschwindigkeit kaltbearbeiteter Bleche und solcher Bleche, die einem Gleichgewichtszustand schon näher sind, zu bekommen. Wir gingen deshalb in einfacher Weise so vor, daß wir die Gewichtsverluste je zweier zu vergleichenden Bleche im Vakuum[2]) feststellten. Wir wählten zunächst Zink verschiedener Qualität und Feinsilber, ferner untersuchten wir die Verdampfung von Zn aus Messingblech. Die Bleche wurden mit Probierwalzen auf etwa 1 bis $^1/_2$ mm ausgewalzt, wobei das Vorwalzen bei Zn zum Teil bei erhöhter Temperatur ausgeführt wurde, dann wurden beide zu vergleichen-

[1]) Über einen denkbaren prinzipiellen Unterschied beider hinsichtlich ihrer strukturtheoretischen Deutung vgl. F. Sauerwald und K. Knehans, ZS. f. anorg. Chemie **140**, 239, 1924. Vgl. auch Bridgman, Proc. Amer. Acad. **52**, 55, 1916.

[2]) Bei den Versuchen mit Zn wurden zur Erzeugung des Vakuums Quecksilberpumpen nach Oberhoffer-Beutell und eine rotierende Pumpe nach Gaede verwendet, bei den Versuchen mit Messing und Ag eine Diffusionspumpe.

den Stücke aus demselben Blech entnommen und das eine bis zum Verschwinden des Kaltbearbeitungseffekts unter denselben Verhältnissen, unter denen der Hauptversuch erfolgte, vorgeglüht. Um in das Gebiet merkbarer Verdampfungen zu gelangen, mußten wir bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur arbeiten. Wir brachten deshalb die beiden Bleche zusammen in ein Quarzgefäß, über welches ein Ofen gestülpt werden konnte. Selbstverständlich durfte die Verdampfung der Bleche nur so lange ausgedehnt werden, daß das Blech, welches kalt bearbeitet war, den Zustand der Kaltbearbeitung bei der erhöhten Temperatur während eines wesentlichen Zeitabschnittes der Verdampfung noch merklich aufwies, und es war darauf zu achten, daß die beiden Bleche ganz gleichmäßig geheizt wurden.

Der ersten Forderung wurden wir dadurch gerecht, daß wir über das evakuierte Rohr mit den Proben den bereits geheizten Ofen herüberstülpten. Es war Aufgabe von Vorversuchen, eine geeignete Temperatur für den Ofen ausfindig zu machen, und die Zeit zu ermitteln, die der Ofen über dem Rohr belassen werden mußte. Die entsprechenden Angaben finden sich in den später mitgeteilten Tabellen. Natürlich erreichten in den kurzen Zeiten die Proben nicht die zur Erzielung hoher Erhitzungsgeschwindigkeiten gewählten hohen Temperaturen des Ofens. Über den Temperaturverlauf vgl. S. 366.

Die zweite Forderung einer gleichmäßigen Heizung durch die Strahlung des Ofens erreichten wir nur nach einer großen Zahl von Fehlversuchen. Bei den ersten Versuchen mit gewalztem Zink und bei den Versuchen mit Silber waren die Oberflächen gewalzter und ausgeglühter Bleche nicht zu unterscheiden. Diese Zn-Bleche konnten, in geeigneter Weise im Quarzrohr zentriert, direkt durch Strahlung erhitzt werden, das Quarzrohr selbst wurde im Ofen so genau wie möglich zentrisch gelagert, auch ein Teil der Ag-Bleche wurde so untersucht. Bei den abschließenden Versuchen mit Zink, bei denen sowohl anderes Material verwendet wurde und bei denen auch die Walzen andere waren, war jedoch das Reflektionsvermögen der Bleche in den zu vergleichenden Zuständen stark verschieden, es konnte daher nicht die Heizung durch direkte Strahlung verwendet werden.

Es wurde deshalb ein besonderer Heizkörper gebaut, der, in das Quarzrohr gestellt, der Strahlung des Ofens ausgesetzt wurde und in dem die Bleche durch Leitung erwärmt wurden. Einen Schnitt durch die Apparatur zeigt Fig. 1. Die beiden Bleche wurden in Eisenbleche eingepackt, so daß nur eine Fläche frei blieb. Die betreffenden Eisenbleche

waren vorher gewichtskonstant geglüht. Dann wurden beide Bleche in den Eisenumhüllungen — letztere nach außen — wie die Figur zeigt, auf ein kleines T-Eisen aufgesetzt und auf demselben mit einer Drahtschlinge befestigt. Die Eisenbleche waren gleichmäßig matt und übertrugen die gestrahlte Wärme auf die eigentlichen Versuchsbleche, die immer zusammen mit den Eisenblechen gewogen wurden.

Dieses Verfahren hätte natürlich noch keine ausreichenden Sicherheiten bezüglich der gleichmäßigen Erhitzung geboten. Es wurde deshalb nach dem eigentlichen Versuch das kaltbearbeitete Blech genau solange im Vakuum ausgeglüht, wie das andere Blech vorgeglüht war, und dann wurden beide zusammen nochmals geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Mit sehr wenigen Ausnahmen zeigte sich bei diesem Versuch eine gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit beider Bleche, was bewies, daß die Heizung in geeigneter Weise funktionierte. In den seltenen Fällen, wo beim Kontrollversuch ein größerer Unterschied auftrat, konnte die Größe desselben zur Korrektur des Hauptversuchs verwendet werden. Außerdem wurden die Versuche oftmals wiederholt, um über den eindeutigen Sinn aufgefundener Unterschiede keine Zweifel zu lassen.

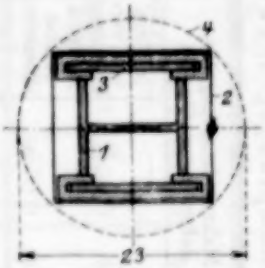


Fig. 1. Querschnitt durch Quarzrohr mit Heizkörper.
1. T-Eisen.
2. Drahtschlinge.
3. Versuchsblech in Eisenblech eingepackt.
4. Quarzrohr.

Die Untersuchung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Zinks aus Messingblechen mit α-Struktur nach demselben Verfahren stieß auf einige Schwierigkeiten. Um nicht bei der Vorglühung zuviel Zink aus der Oberfläche zu verlieren, wurde die Glühung in H_2 und nach Lagerung der zum Versuch bestimmten Bleche zwischen zwei anderen vorgenommen. Trotz sorgfältiger Reinigung wurde eine geringe Oxydation der Messingbleche nicht verhindert. Es war die interessante Beobachtung zu machen, daß die dünne Oxydhaut die Verdampfung außerordentlich herabdrückt. Durch vorsichtiges Abwischen mit einem Wattebausch, der mit verdünnter Säure (es wurden verschiedene Säuren ausprobiert) getränkt war, gelang es, die Oxydhaut zu entfernen. Die Proben wurden dann sofort abgewaschen und so verwendet.

Beim Zink wurde in analoger Weise, wie oben auseinandergesetzt, auch die Verdampfungsgeschwindigkeit eines feinkörnigen rekristallisierten Bleches mit der eines Bleches mit sehr großen Kristalliten verglichen. Das erstere wurde in dem Zustand verwendet, wie die obigen Versuche es lieferten. Die großen Kristallite des letzteren wurden nach

Tabelle 1. Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Zink.

Vers. Nr.	Versuchsmaterial	Verwandte Menge Blech 1 g 2	Freie Oberfläche Blech 1 cm² 2	Ofentemperatur °C	Glühdauer Min.	Verdampftes Zink: deformiertes Blech g	Verdampftes Zink: rekristallisiertes Blech g	Mehrverdampfung des deformierten Bleches: g	Mehrverdampfung des deformierten Bleches: je 10 cm² g	Mehrverdampfung des deformierten Bleches: in Proz. v. d. verdampften Menge d. rekrist. Bleches	Bemerkungen
13	0,5 mm Blech der Firma Ohles-Erben Breslau	3,3	22	400	10	0,0007	0,0000	0,0007	—	—	Gleichzeitige Verdampfung. Die Bleche vor d. Versuch mit Alkohol u. Äther entölt. (Sie waren b. d. Herstellung gefettet worden u. hatten eine matte Oberfläche.) Die Bleche wurden unmittelbar in d. Quarzrohr gestellt u. berührten nur mit d. Ecken d. Wandung.
14		3,2	22	400	10	0,0027	0,0000	0,0027	—	—	
15		3,1	22	400	10	0,0024	0,0001	0,0023	—	—	
16		3,1	22	400	10	0,0006	0,0000	0,0006	—	—	
22	0,3 mm Blech, Analysenmaterial der Zinkraffinerie Oberspree	0,7	11,2	370	5	0,0034	0,0011	0,0023	0,0022	224	Bleche durch Stahlfeder zentr. Sie zeigten nach d. Versuch ein Rekristallisationsgefüge m. einem durchschnittl. Korndurchmesser von etwa 0,5 mm. (Derselbe Befund zeigte sich nach allen weiteren Versuchen.)
23		0,87 0,7	11,2	370	5	0,0061	0,0013	0,0048	0,0043	268	
34	wie bei 22 und 23	1,2	15,4	390	5	0,0026	0,0014	0,0012	0,0008	88	Versuchsbleche bereits früher gewalzt. Matte Oberfläche.
35		1,16	15,0	390	5	0,0023	0,0010	0,0013	0,0009	135	
40a	Reinstes Zink von Merk	3,5	5,4 6,5	500	5,25	**0,0085**	**0,0034**	0,0051	0,0105	**202**	Neuer Heizkörper (Fig. 1).
40b		3,5	5,4 6,5	503	5	0,0043	0,0032	0,0011	0,0033	67	Kontrollversuch. Beide Bleche annähernd gleich vorbehandelt.
41a		3,5	7,1 8,4	502	5	**0,0080**	**0,0059**	0,0021	0,0043	**61,5**	Hauptversuch
41b		3,5	7,1 8,4	505	5	0,0039	0,0046	−0,0007	0,0000	0	Kontrollversuch
42a		3,5	6,5 8,3	520	4,75	**0,0077**	**0,0060**	+0,0017	0,0046	**64,0**	Hauptversuch
42b		3,5	6,5 8,3	517	4,5	0,0038	0,0046	−0,0008	0,0003	5,4	Kontrollversuch
43a		3,5	6,3 8,4	517	4,5	**0,0181**	**0,0126**	0,0055	0,0137	**91,5**	Hauptversuch
43b		3,5	6,3 8,4	517	4,75	0,0264	0,0322	−0,0058	0,0034	8,8	Kontrollversuch
43c		3,5	6,3 8,4	514	4,5	0,0058	0,0075	−0,0017	0,0003	3,4	Zweiter Kontrollversuch
44a		3,2	5,9 6,3	517	4,5	**0,0085**	**0,0058**	0,0027	0,0052	**57,0**	Hauptversuch
44b		3,2	5,9 6,3	515	4,5	0,0063	0,0071	−0,0008	−0,0005	− 4,5	Kontrollversuch
45a		3,4 3,5	6,3 7,0	510	4,5	**0,0192**	**0,0150**	0,0042	0,0091	**42,5**	Hauptvers. Die Gädepumpe wurde gereinigt u. gab ein besseres Vakuum als bei d. vorigen Vers.
45b		3,4 3,5	6,3 7,0	512	4,25	0,0110	0,0133	−0,0023	−0,0015	− 7,9	Kontrollv.

Anmerkungen: Zu Spalte 3. Mit 1 ist stets das kaltbearbeitete, mit 2 das zum Vergleich herangezogene geglühte Blech bezeichnet.
Zu Spalte 5. Die Temperaturen sind die des Ofens (siehe Text).
Zu Spalte 6. Unter Glühdauer ist hier die Zeit verstanden, während der sich der Rezipient im Ofen befand.

Tabelle 2. Einfluß der Korngröße auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Zink.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vers. Nr.	Versuchsmaterial	Verwandte Menge g	Freie Oberfl. cm²	Ofentemperatur ° C	Glühdauer Min.	Korngröße mm²	Verdampfte Menge g		Mehrverdampf. d. feink. Bleches		Bemerkungen
							grobk. Blech	feink. Blech	g	Proz. [1]	
46	Reinstes Zink von Merk	2,35	9,6	330—340	60	—	—	0,0205	—	—	Blech 1 gegossen, 2 gewalzt u. rekristall. Korngr. bei 1 etwa $^1/_{10}$ von der bei 2. Blech 1 spiegelte teilw., Blech 2 war matt. Strahlungserhitzung.
		3,41	8,5	330—340	60	—	0,2694	—	—	—	
47		2,80	10,6	395	5	—	—	0,0033	—	—	Blech 1 gegossen, spiegelnd; Blech 2 gewalzt, blank, später matt. Strahlungserhitzung.
		2,17	9,0	395	5	—	0,0068	—	—	—	
48		2,80	10,6	400	5	—	—	0,0036	—	—	Blech 1 von Nr. 47 wurde erneut benutzt, es war etwas matter geworden. Blech 2 gewalzt und poliert. Strahlungserh tzung.
		2,26	9,0	400	5	—	0,0007	—	—	—	
49		3,5	7,0	515	4,25	50	0,0044	—	—	—	Anordnung wie bei 45. Das grobk. Blech durch Rekristallisation hergestellt, als feinkörniges wurde eins der Bleche von Versuch 45 benutzt.
		3,5	7,0	515	4,25	0,5	—	0,0248	0,0204	464	
50		3,5	7,0	515	4,25	50	0,0059	—	—	—	Versuch 49 wurde mit denselben Blechen wiederholt.
		3,5	7,0	515	4,25	0,5	—	0,0268	0,0209	355	
51		3,5	7,0	—	—	50	0,0013	—	—	—	Dieselben Bleche wurden 40 Min. lang einer Temp. von 300° ausgesetzt, dann während einer Dauer von 11 Min. auf 340° erhitzt.
		3,5	7,0	—	—	0,5	—	0,0069	0,0056	431	
52		3,5	7,0	512	4,5	50	0,0103	—	—	—	Da das kleinkörnige Blech bereits häufiger geglüht war als das grobkörnige und daher eine stärker zerklüftete Oberfläche hatte, wurde es bei Versuch 51 u. 52 durch das andere Blech von Versuch 45 ersetzt.
		3,4	6,3	512	4,5	0,5	—	0,0253	0,0150	162	
53		3,5	7,0	512	4,5	50	0,0106	—	—	—	
		3,4	6,3	512	4,5	0,5	—	0,0222	0,0116	122	
54		3,5	7,0	510	5,0	50	0,0273	—	—	—	Blech 1 und 2 wurden neu hergestellt, und zwar aus demselben Blechstreifen.
		3,0	5,6	510	5,0	0,5	—	0,0461	0,0188	90	
55		3,5	7,0	510	4,75	50	0,0043	—	—	—	Blech 2 wurde neu hergestellt.
		3,5	7,0	510	4,75	0,5	—	0,0104	0,0061	142	
56		3,5	7,0	—	—	50	0,0027	—	—	—	Dieselben Bleche wie bei 55.
		3,5	7,0	—	—	0,5	—	0,0064	0,0037	137	

[1]) Bezüglich Spalte 5 und 6 vergleiche Anmerkung zur Tabelle 1; Versuche 46 bis 48 zeigen den Einfluß der Art der Oberfläche auf den Ausfall des Versuchs. Erst von 49 an einwandfreie Heizung.

Tabelle 3[1]). Einfluß der Kaltbearbeitung auf

1	2	3	4		5	6	7	
Nr.	Versuchsmaterial	Rohgewicht eines Bleches g	Freie Oberfläche cm²		Ofentemp. °C	Glühdauer	Verdampfte Ag-Menge g	
			Blech I	Blech II			Blech I	Blech II
1	Elektrolytsilber	8,4	7,0	6,3	900	10	0,00164	0,00077
2		8,4	7,0	6,3	900	10	0,00106	0,00151
3		8,4	7,0	6,3	900	10	0,00140	0,00106
4		8,4	7,0	6,3	900	10	0,00147	0,00145
5 a		3,5	5,5	5,8	900	8	**0,00127**	**0,00077**
5 b		3,5	5,5	5,8	900	8	0,00066	0,00070
6 a		3,6	5,7	5,9	900	8	**0,00128**	**0,00043**
6 b		3,6	5,7	5,9	900	8	0,00034	0,00030
7 a		3,2	Ohne Eisenbleche		900	8	**0,00098**	**0,00051**
7 b		3,2	Beide gleich		900	8	0,00119	0,00125
8 a		3,8	5,4	5,0	900	8	**0,00073***	**0,00050**
8 b		3,8	5,4	5,0	900	8	0,00071	0,00088
9 a		4,1	5,3	5,8	900	8	**0,00080***	**0,00080**
9 b		4,1	5,3	5,8	900	8	0,00030	0,00071
10 a		4,3	Ohne Eisenbleche		900	8	**0,00153**	**0,00088**
10 b		4,3	Beide gleich		900	8	0,00097	0,00073

Dehnung um 1,3 Proz. und Glühung im Vakuum bei 320° während $^3/_4$ Stunden erhalten.

Die Wägungen wurden bei Zink und Messing an einer Analysenwage, bei Silber an einer Bunge-Wage[2]) ausgeführt.

Ergebnisse. In den Tabellen 1 bis 3 sind die Ergebnisse der Verdampfungsversuche bei Zn und Ag enthalten, unterlassen wurde die Mitteilung der Versuchsergebnisse am Zink, die durch falsche Heizung infolge der oben erwähnten Unterschiede der Oberflächen sicher entstellt sind.

Man sieht, daß sowohl alle Bleche aus kalt bearbeitetem Zink als auch diejenigen aus Silber eine höhere Verdampfungsgeschwindigkeit aufweisen, als die vorgeglühten Bleche, man sieht auch, daß in allen Fällen das Zinkblech mit den sehr großen Kristalliten eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit aufweist als das feinkörnige Blech.

[1]) Vgl. die Anmerkungen zu Tabelle 1. — *) Bei dem Versuch 9 ergibt sich der Effekt der Mehrverdampfung des kaltbearbeiteten Bleches nur unter der Berücksichtigung der Kontrollversuche, die auf eine ungleichmäßige Erhitzung beider Bleche schließen lassen, auch 8 ist in dieser Weise ausgewertet. Vgl. den Text.

[2]) Für die Erlaubnis zur Benutzung derselben danken wir Herrn Prof. Eucken verbindlichst.

die Verdampfungsgeschwindigkeit von Silber.

8		9	10	11	12
Verdampfte Ag-Menge je 10 cm² Fläche		Mehrverdampfung des kaltbearbeiteten Bleches			Bemerkungen (Die Werte in Spalte 8 sind errechnet aus Spalte 4 und 7)
Blech I	Blech II	in g	g je 10 cm²	in Proz.	
0,0026	0,0011	0,00087	0,0015	136	
0,0015	0,0024				Werte zweifelhaft wegen Lockerung der Bleche.
0,0020	0,00168				
0,0021	0,0023				
0,0022	0,0014	0,0005	0,0008	**57**	Hauptversuch
0,0011	0,0013				Kontrollversuch
0,0022	0,0007	0,00085	0,0015	**214**	Hauptversuch
0,0006	0,0005				Kontrollversuch
—	—	0,00047	—	**92**	Hauptversuch. Ohne Eisenbleche
—	—				Kontrollversuch
0,00135	(0,0007)		(0,00065)	**(93)**	Hauptversuch
	0,0010				
0,0013	0,0018				Kontrollversuch
0,0015	(0,0007)		(0,0008)	**(114)**	Hauptversuch
	0,0014				
0,00057	0,0012				Kontrollversuch
—	—	0,00065	—	**74**	Hauptversuch. Ohne Eisenbleche
—	—				Kontrollversuch

Bei Messingblech sind die Unterschiede der Verdampfungsgeschwindigkeit der beiden Zustände zu gering, um eine positive Aussage zu ermöglichen; eine Andeutung in dem genannten Sinn ist immerhin vorhanden.

Diskussion der unmittelbaren Ergebnisse der Versuche über die Verdampfungsgeschwindigkeit.

1. Die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Korngröße bei Zink. Die Versuche über die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Korngröße waren ausgeführt worden, um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wie die Unterteilung auf die Verdampfung wirkt. Eine Unterteilung des Materials liegt ja auch bei der Kaltbearbeitung vor und die Verhältnisse bei diesen Vorgängen können ohne Lösung des Unterteilungsproblems im allgemeinen nicht aufgeklärt werden.

Es ist nun in der Tat ein sehr wesentlicher Unterschied in der Verdampfungsgeschwindigkeit der grob- und feinkörnigen Bleche aufgefunden. Bei einer Abnahme der Korngröße auf den zehnten Teil war eine Zunahme der Verdampfung um 100 bis 400 Proz. festzustellen.

Es ist nun durchaus nötig, das Zustandekommen dieses Effektes genauer zu diskutieren. Eine ähnliche Feststellung über die Verdampfungsgeschwindigkeit haben Rosenhain und Ewen[1]) gemacht und dieselbe als Beweis für das Vorhandensein amorpher Massen mit höherem Dampfdruck an den Korngrenzen angesehen. Wenn man in der Charakterisierung der Korngrenzen den nicht begründeten Begriff des amorphen Zustandes ablehnt, würde man einen reinen Korngrenzeneffekt etwa folgendermaßen umschreiben: An den Korngrenzen herrscht ein labilerer Zustand der Kräfte; es könnte hieraus eine höhere Verdampfungsgeschwindigkeit (nicht ohne weiteres höherer Dampfdruck) resultieren: bei der Zunahme der Korngrenzenerstreckung könnte also eine insgesamt höhere Verdampfungsgeschwindigkeit zu konstatieren sein. Aber auch dieser vorsichtige Schluß würde nicht eindeutig aus den bisher mitgeteilten Versuchsergebnissen zu ziehen sein.

Wir müssen nämlich durchaus damit rechnen, daß in den Blechen verschiedener Korngröße auch die Orientierung der Kristallite eine verschiedene ist. Da allgemein angenommen werden muß, daß die verschiedenen Flächen von Kristalliten eine verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeit haben — eine Annahme, die von Aminoff[2]) für nichtmetallische Kristallite direkt bewahrheitet wurde —, so ergibt sich daraus die Möglichkeit einer Mehrdeutigkeit unseres Effekts. Besonders ist dies naturgemäß bei dem hexagonalen Zink zu beachten.

Über die vorliegende Orientierung ist etwa folgendes zu sagen:

Die feinkörnigen Bleche mit 0,5 mm² Kornoberfläche hatten wahrscheinlich eine regellose Anordnung der Kristallite, sie hatten eine normale Rekristallisation nach starker Bearbeitung bei relativ hoher Temperatur durchgemacht[3]) und der Korndurchmesser war nicht größer als die Blechdicke. Die Kristallite von 50 mm² Größe der grobkörnigen Bleche waren jedoch nach schwacher Deformation und starkem Wachstum erhalten worden, ihre Längs- und Querdimensionen übertrafen die Dicke der Bleche um ein Vielfaches. Bei fortgeschrittenem Stadium der Kristallisation in Blechen, Drähten usw. muß eine Auslese der Kristallite stattfinden, dergestalt, daß die Kristalliten mit den Richtungen

[1]) ZS. f. Metallkd. **4**, 355, 1913. — Hier wird, ohne daß das begründet wäre, die Verdampfungsgeschwindigkeit immer dem Dampfdruck schlechthin proportional gesetzt.

[2]) ZS. f. Kristallogr. **61**, 373, 1925. Vgl. auch die Anmerkung 8 über die Diffusionsgeschwindigkeit. S. 371.

[3]) Vgl. E. Schröder und G. Tammann, ZS. f. Metallkd. **16**, 201, 1924; R. Glocker und E. Kaupp, ebenda S. 378.

maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit in den Haupterstreckungen des Gesamtkörpers übrigbleiben [1]). Diese Überlegung stimmt mit unserer Feststellung geringer Verdampfungsgeschwindigkeit senkrecht zur Blechoberfläche durchaus überein [2]).

Zu einer quantitativen Abschätzung der beiden auf die Verdampfungsgeschwindigkeit einwirkenden Faktoren bedarf es noch weiteren Materials. Da ist eine Beobachtung von Wichtigkeit, die wir über die Verdampfung an aufeinanderliegenden Oberflächen zweier Bleche machten; es zeigte sich nämlich, daß diese Oberflächen auch bei höheren Temperaturen im Vakuum blank blieben, während freie Oberflächen infolge der Verdampfung matt werden. Dies läßt darauf schließen, daß an sich berührenden Flächen die Verdampfung jedenfalls um Größenordnungen geringer ist als wenn freie Oberflächen vorliegen. Daraus folgt weiterhin, daß an den Korngrenzen nun nicht etwa aus dem Innern des Materials entlang den Kornfugen viel Dampf austreten kann, woran man ja denken könnte. Damit gewinnt man die Möglichkeit, wenn man nur die Fugen zwischen den Körnern, insofern sie an die freie Oberfläche treten, wesentlich berücksichtigt, die Einwirkung der Vermehrung der Korngrenzen im Verhältnis zum Orientierungseffekt mit der wirklich gefundenen Mehrverdampfung zu vergleichen. Unter Berücksichtigung der möglichen Breite der Kornfugen ergibt sich dabei [3]), daß in unserem Falle die Orientierung zu einem sehr wesentlichen Teil an der Mehrverdampfung Anteil haben muß, denn um den Mehrverdampfungseffekt nur auf die Korngrenzen zurückführen zu können, müßte man annehmen, daß an ihnen die Verdampfungsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen höher sei als auf der Kornfläche, eine Vorstellung, die weitergehendere, schwerwiegendere Konsequenzen mit sich bringt als die erstgenannte. Auch die Einbeziehung der Feststellungen von Volmer [4]) dürfte an diesem Bilde nichts Wesentliches ändern.

2. Die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Kaltbearbeitung und der Rekristallisation. Zur Beur-

---

[1]) Vgl. die anderweitigen Feststellungen von Gross, ZS. f. Metallkd. **16**, 351, 1924; Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517, 1925; E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Kristallogr. **63**, 34, 1926.

[2]) Falls eine solche Auslese beim Zink nicht eintritt, ist der gefundene Effekt auf Unterschiede zwischen regelloser Orientierung bei den großen Kristallen und verbliebener Orientierung bei dem feinkörnigen Material zurückzuführen.

[3]) Vgl. im einzelnen dazu die Dissertation von H. Patalong, Breslau, Technische Hochschule.

[4]) Vgl. zuletzt Volmer und Adhikari, ZS. f. Phys. **35**, 176, 1926.

teilung des Effektes der Kaltbearbeitung und Rekristallisation ist zunächst eine Bemerkung notwendig über die etwa vorhandenen Umwandlungen des Zinks. Nach den neuesten Arbeiten [1]) darüber ist Zink nicht polymorph und es scheint auch möglich zu sein, die Besonderheiten in der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften mit Besonderheiten der Gleitebenenbildung und der Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen zu deuten, wozu auch gerade unsere Ermittlungen einen Anhalt geben. Hier also dürften uns keine Komplikationen in der Diskussion unserer Resultate entstehen. Schwieriger ist schon eine Diskussion der Frage, welches Maß direkter Kaltbearbeitungseffekte überhaupt bei der Verdampfung noch vorhanden war.

Es wurde in besonderen Versuchen, bei denen im leeren Heizkörper an der Innenwand die Lötstelle eines Thermoelementes lag, festgestellt, daß bei der verwendeten Apparatur die Innenwand des Heizkörpers, wenn der 500° C heiße Ofen 5 Minuten übergestülpt war (Zn-Versuche), eine Temperatur von 375° angenommen hatte; die Innenwand kühlte dann in weiteren 10 Minuten auf 100° ab. Bei den Versuchen mit Silber war die Temperatur der Innenwand, nachdem der Ofen 8 Minuten übergestülpt war, 815°, und diese Temperatur sank in 20 Minuten auf 100°; die Temperatur von 600° C war schon nach 2 Minuten wieder erreicht. Die Bleche werden die Temperatur der Innenwand jedenfalls nicht mit derselben Geschwindigkeit angenommen haben, wie die Lötstelle des Thermoelementes. Immerhin ist doch natürlich damit zu rechnen, daß nur etwa während eines Drittels oder Viertels der Gesamtzeit merklicher Verdampfung im Material noch unmittelbare Kaltbearbeitungseffekte verblieben sein können. In orientierenden Versuchen über die Festigkeitseigenschaften der in derselben Apparatur unter gleichen Bedingungen erhitzten Metalle wurde dementsprechend auch gefunden, daß Silberbleche nach Abschrecken nach einer Erhitzung von $6^1/_2$ Minuten noch eine etwas höhere Festigkeit zeigten als völlig ausgeglühtes Material; mit dem Shoreapparat waren bei der überhaupt sehr geringen Härte des Ag keine Unterschiede mehr aufzuweisen. Bei Versuchen mit Zn, dessen Festigkeitswerte überhaupt sehr variabel sind, ergab sich nach Abschrecken nach $4^1/_2$ Minuten nur in einem Falle höhere Festigkeit als im ausgeglühten Zustand, in drei Fällen nicht, mit dem Shoreapparat waren noch Härte-

[1]) C. Benedicks und R. Arpi, ZS. f. anorg. Chem. **88**, 237, 1914; W. W. Behrens und C. Drucker, ZS. phys. Chem. **113**, 79, 1924; C. H. Mathewson, Journ. Frankl. Inst. **199**, 37, 1925; J. R. Freemann, F. Sillers und P. F. Brandt ref. ZS. f. Metallkde. **18**, 290, 1926.

unterschiede zu finden; also sind $4^1/_2$ Minuten ungefähr die Grenzdauer, bei der die letzten unmittelbaren Kaltbearbeitungseffekte verschwinden.

Diese Feststellungen wären bei dem positiven Ausfall der Versuche bei Zn und Ag nicht einmal unbedingt nötig gewesen, wenn man nur zwischen dem kaltbearbeiteten Zustand einerseits, dem Zustand des Gleichgewichtes andererseits zu unterscheiden brauchte. Es ist ja nun aber so, daß die Rekristallisation offenbar ganz allgemein zu sehr wesentlich verschiedenen Zuständen führen kann.

Es tritt oft zuerst, wie wir von Tammann und Schröder sowie Glocker und Kaupp wissen (l. c.), beim Erhitzen kaltbearbeiteten polykristallinen Materials die „Rekristallisationslage" der Kristallite ein und erst im späteren Stadium eine völlig regellose Orientierung, der sich schließlich bei sehr starkem Kristallwachstum, wie wir oben schon sahen, wieder ein Zustand der Gleichrichtung durch Auslesevorgänge anschließen kann. Da wir wieder ganz allgemein mit der nach verschiedenen Richtungen verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeit der Kristallite rechnen müssen, sehen wir ein, daß eine Zuordnung der Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Rekristallisation zu bestimmten Zuständen mit unseren bisherigen Kenntnissen kaum möglich sein wird.

Die oben genannten Feststellungen über den Anlaßeffekt lassen es immerhin als wahrscheinlich erscheinen, daß die bei der Erhitzung kaltbearbeiteter Bleche zunächst festzustellende Verdampfungsgeschwindigkeit direkt mit dem Zustand der Kaltbearbeitung noch wesentlich zusammenhängt[1]). Bei Ag ergibt sich dies, daß nämlich der Unterschied in den Verdampfungsgeschwindigkeiten in erster Linie vom Unterschied der Walzlage und der Rekristallisationslage — soweit Orientierungseffekte maßgebend sind — herrührt, aus einem Vergleich der Temperaturverhältnisse bei unseren Versuchen und den Feststellungen von Glocker und Kaupp[2]). Nach diesen ist im Bereich von 800° bei einer 10 Minuten dauernden Glühung erst der Beginn des Regelloswerdens der Orientierung festzustellen, so daß dasselbe bei unseren Versuchen, wo die Bleche dies Gebiet kaum gestreift haben, bei der ersten Erhitzung sicher noch nicht eingetreten sein dürfte.

[1]) Auch die Tatsache deutet darauf hin, daß in den Fällen, wo die relativen Unterschiede der verdampften Mengen im allgemeinen am größten waren, die Verdampfungen absolut geringer, also die Temperaturen, die sich ja nicht immer gleich einstellten, niedriger waren.

[2]) ZS. f. Metallkde. **17**, 353, 1925.

Dabei ist allgemein die Möglichkeit gegeben, daß die große Verdampfungsgeschwindigkeit sowohl mit der besonders günstigen Lage der Kristallachsen zur Blechoberfläche zusammenhängt, als auch, daß sich in der erhöhten Verdampfungsgeschwindigkeit eine dem kaltbearbeiteten Zustand eigentümliche erhöhte Beweglichkeit der Atome im Metallkörper ausdrückt. Wir hatten daran gedacht, über diese Möglichkeiten entscheiden zu können, wenn wir die relativen Effekte des Verdampfungsunterschiedes bei dem hexagonalen Zn und dem regulären Ag verglichen. Wir wollen auf solche Folgerungen aber lieber zunächst verzichten, da die Verdampfungsverhältnisse beide Male noch Spezialfälle darstellen, für deren Vergleichbarkeit noch Kriterien gefunden werden müssen.

Bei der eben und auch bereits eingangs genannten Formulierung ist weiterhin bezüglich des reinen Orientierungseffektes darauf hinzuweisen, daß im ganzen durch ihn offenbar auch schon eine erhöhte Beweglichkeit der Atome im Metallkörper — nämlich von einem Kristallitenbereich in den anderen — gegeben ist. Wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit im Mittel senkrecht zur Blechoberfläche ein Maximum aufweist, ist anzunehmen, daß ein Platzwechsel in dieser Richtung im Kristallkörper ebenfalls erleichtert wird. Für die Einleitung von Kristallisationen bedeutet also diese Konfiguration — die man nach unserer früheren Bezeichnung bereits als eine räumlich gesonderte Anordnung maximaler Schwingungsamplituden auffassen kann — offenbar bereits eine Erleichterung. Aus ihrem Vorhandensein und der relativ tiefen Temperatur, bei der die ersten Kristallisationen erfolgen, ergibt sich übrigens ohne weiteres die bevorzugte Richtung der zuerst entstehenden Kristallite in der „Rekristallisationslage".

Es ist aber weiterhin ersichtlich, daß solche Orientierungseffekte, wenn auch von geringerer Größenordnung, eine Rolle spielen können beim Verschwinden von Kristalliten in Rekristallisationslage [1]).

Bezüglich der Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Erleichterung des Platzwechsels beim kaltbearbeiteten Körper, sofern sie nicht reine Orientierungseffekte sind, sondern mit dem Zustand der Kaltbearbeitung noch weitergehend zusammenhängen, ist folgendes zu sagen. Wir haben bei der Kaltbearbeitung elastische Kompressionen und Dilatationen im Raumgitter, und wir haben eine

[1]) Vielleicht wird so auf einfache Weise der häufiger beschriebene Verlauf der Rekristallisation in verschiedenen Stufen leicht verständlich, ebenso vielleicht die von Masing (ZS. f. Metallkde. **12**, 493, 1920) mitgeteilte Beobachtung der primären und sekundären Rekristallisation.

weitgehende Unterteilung durch die Gleitebenen. Durch erstere muß das Verhältnis von Gitterparameter zu den Schwingungsamplituden sicher von Ort zu Ort geändert und damit eine gegenüber dem Gleichgewichtszustand andere Verteilung dieser Größen auf die einzelnen Atome herbeigeführt werden. In den Verdampfungseffekten und den Effekten der Platzwechselerleichterung kann die Einwirkung der Vergrößerung der Anzahl der beweglichsten Atome enthalten sein. Die Unterteilung kann allgemein in derselben Richtung wirken, ein Sinken der Größe der in sich homogenen Raumgitterbereiche auf besonders kleine Dimensionen (etwa 0,001 mm) muß einen solchen Effekt noch wesentlich verstärken, da hier noch mit der Erhöhung des Dampfdruckes bei kleinen Massenteilchen zu rechnen ist. An den Gleitebenen summieren sich offenbar alle Effekte zur Erzielung einer möglichst hohen Beweglichkeit der Atome. Ja vielleicht bilden sich gerade die Ebenen als Gleitebenen aus, zwischen denen geringe Bindungen bestehen und auf denen von vornherein maximale Amplituden senkrecht stehen. Über diese Unterteilungseffekte muß leider im einzelnen noch alles offen bleiben, da wir über die Bedeutung der Unterteilung in plastisch deformierten Materialien und ihre Größenordnung noch nicht orientiert sind, auch ein Vergleich mit unseren oben angestellten Versuchen über die Unterteilung ist im einzelnen aus demselben Grunde nicht durchführbar.

Bei der Untersuchung der Verdampfung von Zn aus Cu–Zn-Legierungen hatte sich kein Einfluß der Kaltbearbeitung unter den gegebenen Umständen erkennen lassen. Die Bedingungen zum Auftreten eines solchen Effektes sind hier ja nun aber auch bedeutend komplizierter. Die Verdampfungsgeschwindigkeit hängt hier noch von der Diffusionsgeschwindigkeit an die Oberfläche ab und wenn es auch bei unserer Anschauung gegeben erscheint, daß diese ebenfalls durch Kaltbearbeitung eine Erhöhung erfahren kann, so hängt es doch immer noch vom Verhältnis derselben zur verdampfenden Menge ab, ob ein Unterschied in den Bewegungsmöglichkeiten in der Verdampfungsgeschwindigkeit eines kaltbearbeiteten Bleches zum Ausdruck kommen kann. Hierüber können nur weitere Versuche entscheiden.

Schlußbetrachtungen zur weiteren Entwicklung der kinetischen Arbeitshypothese.

Seit unserer ersten Veröffentlichung sind außer den dort genannten eine Reihe Tatsachen auf dem Gesamtforschungsgebiet der Kaltbearbeitung und Rekristallisation bekannt geworden bzw. näher untersucht worden,

deren Auswertung für die von uns gekennzeichnete Entwicklung von Bedeutung werden kann, und es sind eine Reihe von theoretischen Überlegungen angestellt worden, die in unsere Gedankengänge gut hineinpassen. Auf diese soll hier kurz aufmerksam gemacht werden, eine eingehende Diskussion soll für später aufgespart werden.

Die Vergrößerung der spezifischen Wärme durch die Kaltbearbeitung ist jetzt von Honda[1]) aufgefunden worden. Eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten[2]) ist nur bei nicht regulären Metallen ermittelt worden, bei regulären Kristallen nicht, ein deutlicher Beweis dafür, wie sehr hier bei Diskussionen des Gesamtgebietes der Erscheinungen auf Orientierungseffekte zu achten ist. Bei der kinetischen Bedingtheit der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten werden diese Feststellungen von Bedeutung werden. Die Änderung des Energieinhalts ist von Farren und Taylor[3]) neu untersucht worden.

Bezüglich chemischer Eigenschaften sollen die früheren Anmerkungen durch den Hinweis auf die von Tammann gemachten Ermittlungen über die chemischen Veränderungen an Gleit- und Spaltebenen[4]) ergänzt werden.

Die Lösungsgeschwindigkeit gepreßten Natriumchlorids wurde im allgemeinen von Rinne und Höltje[5]) größer gefunden als im ungepreßten Zustand.

Von Geschwindigkeitsphänomenen, die durch Kaltbearbeitung beeinflußt werden, sind zu nennen magnetische Umwandlungen in Eisenlegierungen, worüber Wever[6]) und Aall[7]) berichten. Umwandlungen im Duralumin werden durch Kaltbearbeitung beschleunigt[8]) [9]). Interessant ist auch die Feststellung von Tammann und Dahl[10]), daß Quecksilber

---

[1]) Sc. Rep. Tohoku Univ. I, **12**, Nr. 4, 1924; W. H. Behrens und C. Drucker (ZS. f. phys. Chem. **113**, 79, 1924) haben allerdings wiederum keinen Unterschied der spezifischen Wärme weicher und harter Drähte finden können.

[2]) W. Jubitz, ZS. f. techn. Phys, **7**, 522, 1926.

[3]) Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 422, 1925.

[4]) ZS. f. anorg. Chem. **130**, 87, 1923.

[5]) Zentralbl. f. Min. u. Geol., Abt. A, 1926, S. 49. Bei den Versuchen von Heyn (Martens-Heyn, Materialienkunde) über die Lösungsgeschwindigkeit, die nach Kaltbearbeitung je nach dem Material größer oder kleiner als im normalen Zustand gefunden wurde, dürfte ein Effekt des „bei allen Proben" vorgenommenen Abschmirgelns die Versuchsergebnisse beeinflußt haben.

[6]) Mitt. Kaiser Wilhelm-Institut III, 1, 54.

[7]) Stahl u. Eisen **44**, 1080, 1924.

[8]) K. L. Meissner, ZS. f. Metallkde. **17**, 79, 1925.

[9]) L. Guillet, Rev. de Met. **23**, 48, 1926.

[10]) ZS. f. anorg. Chem. **144**, 16, 1925.

in hartem Draht schneller diffundiert als in weichem, was wohl auf dem Orientierungseffekt beruht.

Von allergrößter Bedeutung ist die von Hevesy[1]) aufgefundene Tatsache, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von zwei isotopen Bleiarten ineinander durch Kaltbearbeitung außerordentlich gesteigert werden kann.

Mit der Nennung dieser Untersuchung von Hevesy sind wir schon bei der Gruppe allgemeiner Vorstellungen, die verwandt mit unseren allgemeinen Gedankengängen sind. Der Gedanke, von Hevesy wohl zuerst ausgesprochen, daß eine Auflockerung des Kristallgitters eine notwendige Bedingung für merklichen Platzwechsel[2]) bedeutet, spielt in den Erörterungen von Smekal[3]), Becker[4]) und Frenkel[5]) eine Rolle. Vor allen Dingen liegt in dieser Anschauung die fundamentale, ebenso bei uns vorhandene Voraussetzung, daß man nicht von einem Platzwechsel der Atome schlechthin sprechen kann und ihm im wesentlichen nur eine Temperaturabhängigkeit zubilligen kann, sondern daß derselbe sehr wesentlich vom Zustand des Kristalls abhängt.

Mit diesen Anschauungen wird zunächst an dem Problem der Leitfähigkeit des festen Körpers gearbeitet, die kinetische Betrachtung erweist sich aber auch fruchtbar bei der Analyse der Plastizität des festen Körpers. Es eröffnen sich so Möglichkeiten, auch einen Teil der Verfestigungen des kaltverformten Körpers als durch kinetische Verhältnisse bedingt einzusehen.

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ist weiterhin von Bridgman[6]) nach kinetischen Gesichtspunkten ausgearbeitet worden. Dabei ergibt sich eine Deutung des Einflusses der Kaltbearbeitung auf die elektrische Leitfähigkeit, die ganz unseren Anschauungen entspricht.

Von sonstigen allgemeinen Arbeiten ist noch zu nennen diejenige von Bennewitz[7]), die Ansichten von Braun und Hellweg[8]), insbesondere die Möglichkeit, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten vektoriellen

---

[1]) Nature **115**, 674, 1925.

[2]) ZS. f. Phys. **2**, 148, 1920; ZS. f. phys. Chem. **101**, 352, 1922; ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922; **36**, 481, 1926.

[3]) Phys. ZS. **26**, 707, 1925; ZS. f. Phys. **36**, 288, 1926; ZS. f. techn. Phys. **7**, 535, 1926.

[4]) Phys. ZS. **26**, 919, 1925; ZS. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926.

[5]) ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926; **37**, 572, 1926.

[6]) Phys. Rev. **9**, 269, 1917; **17**, 161, 1921; **19**, 114, 1922.

[7]) Phys. ZS. **25**, 417, 1924.

[8]) ZS. f. phys. Chem. **110**, 147, 1924; vgl. auch den Vortrag von Grube über Diffusion, Hauptversammlung D. Ges. f. Metallkde. 1926.

Charakter haben und die Anschauungen von Butler[1]) über die kinetische Darstellung elektromotorischer Kräfte.

Direkt eine kinetische Theorie der Rekristallisation sucht Feussner[2]) unter Verwendung quantentheoretischer Gesichtspunkte zu geben. Es wird versucht, nachzuweisen, daß die untere Rekristallisationstemperatur für alle Metalle eine bestimmte homologe Temperatur ist, bei der ein übereinstimmender Bruchteil aller Atome schwingt, während der Rest noch kein Quant besitzt. Es muß gesagt werden, daß eine solche einfache Auffassung, die wieder nur eine Temperaturabhängigkeit des Platzwechsels annimmt, zwar wichtig aber nicht zureichend zur Deutung der Erscheinungen sein dürfte.

Eine mit der unseren verwandte kinetische Anschauung ist von Dean[3]) gegeben worden und besonders in bezug auf den Verlauf[4]) der Kristallisationen ausgebaut worden. Für diesen wird versucht, die Formel einer monomolekularen Reaktion als gültig zu erweisen. Der Effekt der Kristallisation wird hier auch mit dem Grad der Kaltverformung in Zusammenhang gebracht; der Einfluß dieses Umstands auf die Temperatur des Beginns der Kristallisation scheint nicht näher umschrieben zu sein.

Merkwürdigerweise scheint in der Theorie von Kaltbearbeitung und Rekristallisation der Schritt von der geometrischen Gittertheorie zur Theorie des Einzelatoms und der Elektronentheorie leichter möglich, als der zur Einbeziehung kinetischer Gesichtspunkte. Tammann[5]) und van Liempt und Geiss[6]) haben, ohne die letzteren heranzuziehen, bereits die Beeinflussung der Atome und Elektronen diskutiert.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß vielfache Entwicklungen nach den früher schon von uns genannten Zielen hindrängen. Dabei dürfte auf jeden Fall mit sehr viel verschieden nebeneinander wirkenden Faktoren zu rechnen sein, genau so, wie sich bei der Deutung der Verfestigungserscheinungen gezeigt hat, daß nicht

---

[1]) Trans Farad. Soc. **19**, 659—665, 729—733, 1923.

[2]) Metallbörse 1925, S. 475, 523.

[3]) Uns leider bis jetzt nur in einer Abhandlung zugänglich gewesen. R. S. Dean und W. E. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1778, 1924.

[4]) In diesem Zusammenhang sind die empirisch abgeleiteten Formeln von Ohashi (Chem. Zentralbl. 1926, I, 1701), Hanemann, Ber. d. Werkstoffaussch. Nr. 84; Bailey, Engineering 1926, I, 351 von Interesse.

[5]) ZS. f. anorg. Chem. **130**, 87, 1923.

[6]) ZS. f. Metallkde. **18**, 216, 1926. — Vgl. auch die Erörterung über den Energiegehalt, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 107, 1924; **143**, 259, 1925.

ein Faktor allein als zureichender Grund für alle Erscheinungen angesehen werden konnte.

Während sich der Grundsatz durchzusetzen beginnt, daß die Platzwechselbeweglichkeit, Kristallisationen und Rekristallisationen sicher nicht nur von der Temperatur abhängen, sondern auch von dem sonstigen Zustand des Körpers, ist eine Anschauung eben von der Mannigfaltigkeit des letzteren Einflusses doch noch nicht allgemein geworden. Zunächst ist bei Platzwechselvorgängen auch weiterhin zu unterscheiden[1]), ob sie sich in homogenen Raumgitterbereichen abspielen, ob ursprünglich homogene Raumgitterbereiche von den Wirkungen einer Kaltverformung betroffen sind, und ob Platzwechsel von einem Raumgitter in ein anderes notwendig wird, sei es, daß dieselben durch Bearbeitung beinflußt sind oder nicht[2]). Alle diese Vorgänge sind ferner in ihren Auswirkungen von Richtungen abhängig, sie sind vom Grad einer Verformung und wahrscheinlich auch von der Geschwindigkeit derselben mitbedingt.

Es scheint nicht unnötig, zu bemerken, daß die Platzwechselgeschwindigkeiten (Diffusionsgeschwindigkeiten), die in binären Mischkristallen beobachtet werden, natürlich nicht ohne weiteres mit Platzwechselgeschwindigkeiten in unären Phasen verglichen werden können. In ersterem Falle ist eine gewisse Affinität vorhanden, die zum Platzwechsel treibt und auch die Vorbedingungen im Raumgitter sind infolge des Eindringens einer fremden Atomart andere wie im zweiten Falle.

Notiz über den Einfluß einer Kaltbearbeitung auf Temperaturen heterogener Gleichgewichte.

Experimentelles. Da es sich für uns auch zunächst wieder um die Feststellung der Größenordnung von Effekten handelte, bedienten wir uns einfacher Methoden, und zwar der Aufnahme von Erhitzungskurven. Naturgemäß mußte auch hier die Geschwindigkeit der Erhitzung möglichst gesteigert werden, besonders wo es sich um die Untersuchung der Schmelzpunkte handelte. Dieses wurde zu erreichen gesucht, indem die Proben in Form kleiner Zylinder in Tammannröhren in einem bereits stark überhitzten Ofen eingeführt wurden. Die Zylinder hatten etwa 2 bis 5 cm

[1]) Vgl. F. Sauerwald, ZS. f. Metallkde. **15**, 189, 1923.

[2]) Wie vorläufig aus Untersuchungen von Sauerwald und Elsner mitgeteilt sei, scheint die Entscheidung darüber, ob „Kristallerholung" ohne Rekristallisation eintreten kann oder nicht, wesentlich davon abzuhängen, ob das Material polykristallin ist oder nicht und mit welcher Geschwindigkeit die Deformation erfolgte.

Höhe und 12 bis 20 mm Durchmesser, und wiesen in der Längsachse eine Bohrung auf, in die das Temperaturmeßgerät möglichst eng eingepaßt war. Je nach Bedarf wurde durch Einleiten von Stickstoff oder Wasserstoff ein Schutz gegen Oxydation herbeigeführt oder nicht. Die Deformation der Proben wurde durch oftmaliges Stauchen von verschiedenen Seiten vorgenommen. Es ist jedoch durchaus fraglich, wie groß das Maß des bis zum Schmelzpunkt sich erhaltenden direkten Kaltbearbeitungseffekts bei diesem Verfahren ist. Die Zeit bis zum Erreichen des Schmelzpunkts betrug bei Al immerhin fünf Minuten, bei den niedriger schmelzenden Metallen entsprechend weniger. Als Temperaturmeßgeräte wurden Thermoelemente oder Thermometer verwendet. Versuche an Al, das Durchschmelzverfahren von Drähten, die zwischen den Thermoelementschenkel angeordnet werden, zur Bestimmung von Schmelzpunkten anzuwenden, sind vorläufig gescheitert. Der große Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit schnellerer Erhitzung.

Der Versuch der Feststellung des Unterschiedes der untersuchten Temperaturen wurde so vorgenommen, daß bei den Umwandlungstemperaturen nach der Aufnahme der Kurve an kaltbearbeitetem Material dasselbe in unveränderter Anordnung ausgeglüht und dann eine zweite Kurve aufgenommen wurde. Bei Untersuchung der Schmelzpunkte wurde die geschmolzene Probe des bearbeitet gewesenen Materials bei den letzten Versuchen mit genau derselben Bohrung zur Aufnahme des Thermoelements bzw. Thermometers versehen, die die Probe vor dem Schmelzen gehabt hatte, und dann die zweite Kurve für den normalen Zustand aufgenommen. Es sollten so die Bedingungen des Wärmeübergangs von der Probe zum Temperaturmeßinstrument in beiden Fällen der Erhitzung möglichst gleich gestaltet werden. Naturgemäß sind besonders wegen der großen Erhitzungsgeschwindigkeit — durchschnittlich 25° für 10 Sekunden — die Temperaturen der Schmelz- und Umwandlungspunkte nicht als völlig horizontale Geraden auf der Erhitzungskurve zu erhalten. Es mußte die allgemeine Lage der Kurve in beiden Fällen miteinander verglichen werden. Bei dem vorläufigen Charakter dieser Versuche sei auf Angabe weiterer Einzelheiten verzichtet. Dieselben finden sich in der Breslauer Dissertation von H. Patalong.

Ergebnisse. Die Untersuchung über die Umwandlungspunkte im festen Zustand ließen gar keinen Einfluß der Kaltbearbeitung erkennen, weder der Punkt der α-γ-Umwandlung noch die Perlitauflösung zeigte unter den geschilderten Verhältnissen der Versuchsausführung eine Ver-

änderung durch Kaltbearbeitung. Auch die Versuche über die magnetische Umwandlung des Nickels blieben ohne positives Ergebnis.

Die Versuchsergebnisse über die Beeinflussung der Schmelztemperaturen lassen einen Effekt der vorangegangenen Bearbeitung nicht ausgeschlossen erscheinen. Bei Aluminium wurde im Mittel im vorher kaltbearbeiteten Material ein um 2° C niedrigerer Schmelzpunkt gefunden (Ablesung mit Thermoelement), bei Zink und Blei betrugen die Unterschiede etwa 1° C (Ablesung mit Thermometer). Es soll noch nicht behauptet werden, daß diese Effekte gesichert seien, doch kann gesagt werden, daß eine Beeinflussung in höherem Maße unter ähnlichen Umständen jedenfalls nicht zu erwarten ist.

Vorausgesetzt, daß es gelingt, etwa nach dem Durchschmelzverfahren höhere Erhitzungsgeschwindigkeiten zu erzielen und so unmittelbare Kaltbearbeitungseffekte besser zu erhalten oder bei genauerer Untersuchung von Umwandlungspunkten[1]), bei denen Bearbeitungseffekte nicht so schnell verschwinden, ist diese Untersuchung geeignet, um den Unterteilungseffekt bei der Kaltbearbeitung von dem der elastischen Verspannung oder — kinetisch gesprochen — die mit der Unterteilung zusammenhängende Änderung der Atombeweglichkeit (Amplitudenverteilung) von der mit der elastischen Verspannung verbundenen zu sondern, indem man ähnlich wie bei der Untersuchung der Verdampfungsgeschwindigkeiten Vergleiche mit reinen Unterteilungseffekten anstellt.

Anderweitige Beobachtungen an Metallen liegen kaum vor. Eine Feststellung von P. v. Weimarn[2]) über die Schmelzpunktserniedrigung bei gepulvertem Zn war uns in einer näheren Beschreibung leider noch nicht zugänglich. Bemerkenswert ist die Ansicht von Tammann[3]), daß die Zerteilungsarbeit bei Kaltbearbeitung mit besonders großen Schmelzpunktserniedrigungen verbunden sein sollte. Die besondere Bedeutung dieser Untersuchungsmethode würde darin bestehen, daß man über die Festellungen von Schmelz- und Umwandlungspunktserniedrigungen einerseits zu einfachen thermodynamischen Beziehungen

$$\left[\Delta A = \frac{R \cdot \Delta T}{T};\ R = \text{Schmelz- bzw. Umwandlungswärme}\right]$$

[1]) Vgl. jedoch Anm. 1, S. 357.
[2]) Chem. Zentralbl. **1**, 898, 1909.
[3]) Aggregatzustände. Leipzig, L. Voss, 1922.

kommen kann[1]), andererseits vielleicht die Lindemannsche Schmelzpunktsformel einen quantitativen Ansatz zur kinetischen Theorie ermöglicht. Obige Größenordnungen für Schmelzpunktserniedrigungen stehen übrigens mit der genannten thermodynamischen Beziehung nicht im Widerspruch. Eine zu letzterer analoge Beziehung aus den Verdampfungsgeschwindigkeiten herzuleiten, wäre natürlich nur möglich, wenn man aus den Verdampfungsgeschwindigkeiten auf die Dampfdrucke schließen könnte.

Zusammenfassung.

Es wurde am Zn und Ag gezeigt, daß, wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit kaltbearbeiteter mit der ausgeglühter Bleche bei Erhöhung der Temperatur im Bereich merklicher Verdampfung verglichen wird, die kaltbearbeiteten Bleche eine größere Verdampfungsgeschwindigkeit aufweisen als die ausgeglühten. Am Zn wurde ermittelt, daß Bleche mit großen Kristalliten eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit aufweisen als solche mit kleineren Kristalliten. Aus diesen Feststellungen wurde allgemein geschlossen, daß die früher mitgeteilte kinetische Arbeitshypothese für die Vorgänge bei der Kaltbearbeitung und Rekristallisation Ausblicke von einigem Wert zu der Aufklärung des Zusammenhanges der maßgebenden Faktoren zu eröffnen gestattet.

Für die früher bereits erschlossene Erleichterung des Platzwechsels in Kristalliten durch Kaltbearbeitung wurden ausgehend von der Diskussion obiger Feststellung weitere Einzelheiten gekennzeichnet, und als mögliche Wirkungen der Kaltbearbeitung formuliert:

1. Eine Begünstigung des Atomaustausches zwischen homogenen Raumgitterbereichen tritt ein durch günstige Orientierung von Ebenen maximaler Schwingungsamplituden und Kristallisationsgeschwindigkeit zueinander.

2. Eine Vermehrung der Atome mit besonders großen Schwingungsamplituden (ebenso wie eine solche mit besonders kleiner Amplitude, auf die es aber weniger ankommt) wird bewirkt infolge der elastischen Deformation von Teilen der Gitter.

3. Die mannigfache Unterteilung des Gitters durch Gleitflächen schafft an denselben viele Atome mit nicht ganz regulären Beziehungen

[1]) Auch ein Vergleich mit der Verschiebung von Schmelzpunkten durch hydraulischen Druck, worüber bei Metallen einiges Material vorliegt, kommt in Frage, um den Einfluß der elastischen Verspannungen zu erfassen.

zu dem angrenzenden homogenen Raumgitterbereich in labiler, beweglicher Lage.

4. Eine sehr weitgehende Unterteilung durch Gleitebenen schafft kleine instabile Gitterbereiche mit merklich höherem Dampfdruck, also einer größeren Austrittsmöglichkeit aus diesen, als dem Normalzustand entspricht.

Welchen Anteil diese Faktoren zu der Gesamtwirkung beitragen, muß durchaus weiteren Versuchen überlassen bleiben; dieselben haben sich vor allem auch auf die vorläufigen Ermittlungen über die Größenordnung der Beeinflussung von Schmelzpunkten und Umwandlungspunkten durch Kaltbearbeitung zu erstrecken, die bis jetzt nur zu dem Resultat geführt haben, daß Effekte von derselben Größenordnung wie reine Unterteilungseffekte nicht ausgeschlossen erscheinen.

Des weiteren wurde darauf hingewiesen, in welcher Weise die kinetischen Gesichtspunkte die notwendige allgemeine Deutung aller Erscheinungen der Kaltbearbeitung und Rekristallisation erleichtern dürfte.

Lehrstuhl für Metallographie, Materialprüfung, Metallkunde an der Techn. Hochschule Breslau.

Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums.

Von **Sten Friberg** in Lund.

(Eingegangen am 4. Januar 1927.)

Es wird die Dispersion in Methan und Ammoniak bestimmt, und die Eigenwellenlängen werden aus den den Dispersionsverlauf sehr gut wiedergebenden vierkonstantigen Formeln berechnet.

Einleitung. Während schon zu Beginn dieses Jahrhunderts ein umfangreiches Beobachtungsmaterial über die Dispersion in festen und flüssigen Körpern sowohl innerhalb des sichtbaren wie des ultraroten und ultravioletten Spektrums vorlag, war die Lichtbrechung in Gasen außerhalb des sichtbaren Spektrums so gut wie unerforscht. In den letzten fünfzehn Jahren wurden jedoch von verschiedener Seite verhältnismäßig zahlreiche Untersuchungen hauptsächlich nach den von J. Koch[1]) ausgearbeiteten Methoden für diese Spektralgebiete ausgeführt. Für ultraviolettes Licht liegt also jetzt ein ziemlich reichhaltiges Beobachtungsmaterial vor. Die Dispersion in Luft wurde zuerst von Kayser und Runge[2]) mittels Hohlprisma und von Koch[1]) nach der von ihm ausgearbeiteten Methode untersucht, die eine Erweiterung und Vervollkommnung der Jaminschen Refraktometermethode ist, dann nach derselben Methode von Traub[3]) und von Quarder[4]) mittels eines Michelsonschen Interferometers. Dies ergab jedoch keine hinreichend scharfen Interferenzstreifen für Messungen in dem kurzwelligeren Teil des ultravioletten Spektrums. Die durch diese Untersuchungen gewonnene eingehende Kenntnis der Dispersion in Luft ist von sehr großer praktischer Bedeutung, z. B. bei allen genauen Wellenlängenbestimmungen. Nicht weniger bedeutungsvoll ist die Erforschung der Dispersion in reinen Gasen für

[1]) J. Koch, Nova Acta Reg. Soc. Ups. (4) **2**, Nr. 5, 1909 (im ultraroten Spektrum). Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **8**, Nr. 20, 1912 (im ultravioletten Spektrum).

[2]) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **50**, 293, 1893.

[3]) W. Traub, Ann. d. Phys. (4) **61**, 533, 1920.

[4]) B. Quarder, ebenda (4) **74**, 255, 1924.

den weiteren Ausbau der modernen Atom- und Quantentheorie. Besonderes Interesse bieten die einatomigen Gase, von denen jedoch meines Wissens nur Helium und Argon, jenes von Koch[1]), dieses von Quarder[2]), untersucht worden sind. Außerdem hat Koch die Dispersion in Wasserstoff, Stickstoff und in den Oxyden des Kohlenstoffs und Stickstoffs bestimmt, soweit deren chemische Unbeständigkeit keine Hindernisse bereitete.

Die vorliegende Arbeit ist eine direkte Fortsetzung dieser Untersuchungen und bezweckt die Bestimmung der Dispersion im ultravioletten Teil des Spektrums für Methan und Ammoniak. Die Versuchs- und Apparatanordnung ist dieselbe, wie sie J. Koch früher angewandt und beschrieben hat.

Obwohl in erster Reihe relative Bestimmungen beabsichtigt waren, wurden doch für die grüne Quecksilberlinie λ 5462 absolute Messungen ausgeführt, weshalb genaue Druck- und Temperaturbeobachtungen angestellt wurden.

Methan. Das Gas wurde durch Erhitzen einer Mischung von zweimal geschmolzenem Natriumacetat und frisch geglühtem Barythydrat auf dem Sandbad hergestellt, es strömte durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. starker Kalilauge und wurde über Wasser aufgefangen. Bei der Verwendung wurde es durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der absolute Wert des Brechungsindex wurde für die Quecksilberlinie λ 5462 gemessen. Die Anzahl der ganzen Interferenzstreifen wurde direkt mit Hilfe eines Fernrohres gezählt, das nach Fortnahme der Spektrographenkassette auf die betreffende Linie gerichtet wurde; die Bruchteile wurden auf den Spektralphotographien ausgemessen. Für die übrigen Linien konnte auf den Platten ausgezählt werden, wieviele Streifen sich außerdem verschoben hatten.

Die zuerst erzeugte Gasmenge reichte nicht für sämtliche Messungen aus, sondern es mußte zweimal Gas hergestellt werden. Beidemal wurde mit guter Übereinstimmung der absolute Wert des Brechungsindex für $\lambda = 5462{,}23$ Å.-E. (Vakuum) bei 0° und 760 mm Hg bestimmt:

CH_4 Nr. 1	$n = 1{,}00044071$
CH_4 Nr. 2	$n = 1{,}00044308.$
Im Mittel	$n = 1{,}00044189.$

[1]) J. Koch, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **9**, Nr. 6, 1913; **10**, Nr. 1, 1914; **18**, Nr. 3, 1923.

[2]) B. Quarder, Ann. d. Phys. (4) **74**, 255, 1924.

Für dieselbe Wellenlänge fanden J. Koch[1]) und Kessler[2]) $(n-1)\cdot 10^6 = 440{,}72$ bzw. $443{,}5$.

Da Methan eine niedrige kritische Temperatur hat, darf man eine gute Proportionalität zwischen Druck und Refraktion, demnach einen niedrigen Wert des Koeffizienten γ in der Mascartschen Formel

$$\frac{n-1}{p(1+\gamma p)} = \text{konst.}$$

erwarten. Die Berechnung von γ wurde dadurch ermöglicht, daß die Verminderung des Druckes von 760 bis 0 mm Hg mit den dazu gehörigen Spektralaufnahmen und Druck- und Temperaturmessungen auf vier gleiche Intervalle verteilt wurde. Jedes Intervall entsprach für λ 5462 ungefähr 178 Interferenzstreifen. Aus den Messungen ergab sich

$$\gamma = 2{,}10\cdot 10^{-5}\,\text{cm}^{-1}.$$

Bei der Temperaturreduktion wurde $\alpha = 0{,}003670$ gesetzt. Die mittlere Temperatur betrug in der ersten Versuchsreihe 21,6° C, in der zweiten 21,9° C.

Die relativen Messungen zeigt Tabelle 1. Darin enthält die erste Spalte die Wellenlängen, die zweite die Verhältnisse zwischen den Anzahlen der verschobenen Interferenzstreifen, die dritte die hieraus berechneten Brechungsindizes.

Tabelle 1.

λ in Å.-E.	s	$(n-1)10^6$	λ in Å.-E.	s	$(n-1)10^6$
5462,23	10000	44189	2894,44	20277,8	47483
4917,20	11180,7	44477	2857,80	20595,0	47615
4109,25	13571,4	45117	2760,58	21488,6	47991
3985,07	14038,7	45260	2753,60	21554,6	48017
3861,36	14535,3	45406	2675,77	22339,6	48359
3544,69	16000,8	45885	2577,08	23429,6	48848
3391,22	16825,9	46162	2464,82	24823,4	49499
3342,42	17108,0	46260	2447,64	25054,7	49612
3051,23	19033,9	46985	2346,20	26514,3	50326
2968,13	19667,3	47226	2302,86	27197,1	50669
2926,13	20010,9	47371			

Die Cauchysche Dispersionsformel entspricht hier ziemlich genau den tatsächlichen Verhältnissen, jedoch sind die Abweichungen wesentlich größer als die möglichen Versuchsfehler:

$$y = \frac{2}{3}\frac{n^2-1}{n^2+2} = 2325{,}29 - 18{,}541\cdot 10^{-8}\lambda^{-2}. \qquad (1)$$

[1]) J. Koch, Nova Acta usw., a. a. O.

[2]) W. Kessler, Diss. Halle 1909.

In Tabelle 2 sind die beobachteten und die aus Formel (1) berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 2.

λ in Å.-E.	y beob.	y berechnet nach			
		Formel (1)	Differenz	Formel (2)	Differenz
5462,23	2263,15	—	—	2262,86	+ 0,29
4917,20	2248,57	2248,61	— 0,04	2248,85	— 0,28
4109,25	2216,64	2215,49	+ 1,15	2216,74	— 0,10
3985,07	2210,13	2208,54	1,59	2209,96	+ 0,17
3861,36	2202,52	2200,94	1,58	2202,54	— 0,02
3544,69	2179,54	2177,73	1,81	2179,76	— 0,22
3391,22	2166,47	2164,07	2,41	2166,30	+ 0,17
3342,42	2161,85	2159,33	2,52	2161,61	+ 0,24
3051,28	2128,51	2126,14	2,37	2128,58	— 0,07
2968,13	2117,67	2114,83	2,84	2117,24	+ 0,43
2926,13	2111,17	2108,75	2,42	2111,13	+ 0,04
2894,44	2106,20	2103,98	2,22	2106,32	— 0,12
2857,80	2100,35	2098,27	2,08	2100,56	— 0,21
2760,58	2083,90	2082,00	1,90	2084,07	— 0,17
2753,60	2082,78	2080,76	2,02	2082,82	— 0,04
2675,77	2068,05	2066,33	1,72	2068,10	— 0,05
2577,08	2047,35	2046,11	1,24	2047,36	— 0,01
2464,82	2020,41	2020,11	0,30	2020,41	± 0,00
2447,64	2015,81	—	—	2015,93	— 0,12
2346,20	1987,20	1988,47	— 1,27	1987,22	— 0,02
2302,86	1973,77	1975,67	— 1,90	1973,66	+ 0,11

Eine bessere Übereinstimmung erhält man mit einer vierkonstantigen Formel

$$\frac{1}{y} = \frac{505625 \cdot 10^{-8}}{63{,}4355 - 10^{-8}\lambda^{-2}} + \frac{6147469 \cdot 10^{-8}}{175{,}1812 - 10^{-8}\lambda^{-2}}. \qquad (2)$$

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Abweichungen hier sehr klein.

Tabelle 3.

λ	$(n-1) \cdot 10^6$		Differenz
	Formel (2)	Koch	
5894,6	44031	43911	120
5462,2	44194	44072	122
4359,6	44874	44753	121

Innerhalb des von mir untersuchten Gebietes und in dessen Nähe bestimmte J. Koch[1]) die Brechungsindizes für λ 5894, λ 5462 und λ 4359. In Tabelle 3 sind die von ihm gefundenen und die aus Formel (2) berechneten Werte zusammengestellt.

[1]) J. Koch, Nova Acta usw. a. a. O.

Wie man sieht, tritt die unbedeutende Differenz ausschließlich bei den absoluten Bestimmungen auf, während sich die relativen Werte vollständig der Dispersionsformel anpassen. In dem langwelligeren Teil des ultraroten Spektrums kann diese natürlich die tatsächlichen Verhältnisse infolge der dort vorhandenen kräftigen Absorptionsstreifen nicht wiedergeben.

Nach Formel (2) gibt es also mindestens zwei ultraviolette Eigenperioden mit den Wellenlängen etwa 1255 Å.-E. und 765 Å.-E. In Übereinstimmung hiermit war im äußersten Teil des Spektrums der Quarz-Quecksilberlampe keine Absorption zu bemerken.

Ammoniak. Das Ammoniak wurde in einem Glaskolben durch Erhitzen einer Mischung von gebranntem Kalk und vorher durch behutsame Erhitzung vom Kristallwasser befreitem Salmiak hergestellt, wobei die Temperatur so geregelt wurde, daß die chemische Reaktion ruhig verlief. Zur sorgfältigen Trocknung wurde das Gas durch Röhren mit gebranntem Kalk und schließlich über Phosphorpentoxyd geleitet. Für jede Aufnahmereihe wurde frisches Gas bereitet und dieses wurde nur einmal verwendet, um seine Zersetzung unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes so weit wie möglich zu vermeiden. Daß dieser auf jeden Fall äußerst gering war, ging daraus hervor, daß bei den Aufnahmen der Unterschied des gemessenen Drucks vor und nach der Belichtung die Versuchsfehler nicht überstieg und auch keine störende Einwirkung auf die Schärfe der Interferenzstreifen bemerkbar war. Das ultraviolette Licht durfte natürlich nur während der eigentlichen Exposition frei durch das Gas hindurchtreten, dagegen wurde es während des Zählens der Streifen durch eine planparallel geschliffene Glasplatte abgeblendet.

Da Ammoniak verhältnismäßig leicht zu kondensieren ist, prägt sich die Proportionalität zwischen Druck und Refraktion nur wenig aus. Für γ berechnete sich der Wert

$$\gamma = 13{,}9 \cdot 10^{-5}.$$

In jedem Druckintervall wurden 155 Streifen gezählt. Die Temperaturreduktion wurde mit dem von Walker experimentell bestimmten Wert: $\alpha = 0{,}003\,90$ vorgenommen. Die mittlere Temperatur betrug bei den Versuchen 20,0° C. Nach Anbringen sämtlicher Korrektionen ergab sich als Wert des Brechungsindex für $\lambda = 5462{,}23$ Å.-E. bei 0° und 760 mm Hg

$$n = 1{,}000\,384\,4.$$

Für dieselbe Linie fanden Loria und Patkowsky[1]) $n = 1{,}000\,387\,0$.

[1]) S. Loria und J. Patkowski, Bull. Acad. Crac. Abt. A, Okt. 1913, S. 494.

Das Resultat der relativen Messungen, die das Spektralgebiet von λ 5461 bis λ 2346 umfassen, zeigt Tabelle 4, die ebenso wie Tabelle 1 aufgestellt ist. In dem kurzwelligeren Teil des Spektrums verhinderte die zunehmende Absorption das Messen der Linien.

Aus den für die Linien λ 5461 und λ 2447 gefundenen Werten der Brechungsindizes berechnet sich die zweikonstantige Dispersionsformel:

$$y = \frac{2\,n^2 + 2}{3\,n^2 - 1} = 2732{,}19 - 38{,}993 \cdot 10^{-8}\,\lambda^{-2}. \qquad (3)$$

Tabelle 4.

λ in Å.-E.	ν	$(n-1)\,10^8$	λ in Å.-E.	ν	$(n-1)\,10^8$
5462,23	10000	38442	2894,44	21258,2	43304
4917,20	11212,6	38803	2857,80	21651,3	43546
4109,25	13710,7	39651	2760,58	22779,0	44256
3985,07	14206,2	39843	2753,60	22865,6	44312
3861,36	14737,1	40049	2675,77	23898,6	45005
3544,69	16329,2	40736	2577,08	25415,0	46095
3342,42	17556,6	41299	2464,82	27517,5	47734
2968,13	20519,3	42863	2447,64	27893,9	48050
2926,13	20933,4	43109	2346,20	30498,1	50359

Tabelle 5.

λ in Å.-E.	y beob.	y berechnet nach			
		Formel (3)	Differenz	Formel (4)	Differenz
5462,23	2601,49	—	—	2601,23	+ 0,26
4917,20	2577,32	2570,92	+ 6,40	2577,63	− 0,31
4109,25	2522,15	2501,21	20,88	3522,20	− 0,05
3985,07	2510,02	2486,65	23,37	2510,25	− 0,23
3861,36	2497,13	2470,67	26,46	2497,01	+ 0,12
3544,69	2454,99	2421,85	33,14	2455,55	− 0,56
3342,42	2421,55	2383,16	38,39	2421,41	+ 0,14
2968,13	2333,02	2289,58	43,44	2332,79	+ 0,23
2926,13	2319,86	2276,78	43,08	2319,86	0,00
2894,44	2309,43	2266,76	42,67	2309,56	− 0,13
2857,80	2296,57	2254,75	41,82	2297,03	− 0,46
2760,58	2259,75	2220,52	39,23	2260,03	− 0,28
2753,60	2256,91	2217,93	38,98	2257,13	− 0,22
2675,77	2222,16	2187,58	34,58	2222,31	− 0,15
2577,08	2169,60	2145,06	24,54	2169,96	− 0,36
2464,82	2095,10	2090,37	4,73	2094,70	+ 0,40
2447,64	2081,33	—	—	2081,19	+ 0,14
2346,20	1985,92	2023,83	− 37,91	1985,99	− 0,07

Wie Tabelle 5 erkennen läßt, zeigen sich bedeutende Unterschiede zwischen den aus dieser Formel und den aus den Beobachtungen berechneten y-Werten, was ebenso wie die zunehmende Absorption bei kürzeren

Wellenlängen auf das Vorhandensein einer Eigenwellenlänge bei Ammoniak in unmittelbarer Nähe des untersuchten Spektralgebietes hindeutet. Deshalb ersetzte ich obige Formel durch folgende vierkonstantige:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{86560 \cdot 10^{-8}}{25{,}8837 - 10^{-8}\lambda^{-2}} + \frac{4424138 \cdot 10^{-8}}{131{,}2110 - 10^{-8}\lambda^{-2}}. \qquad (4)$$

Die hieraus berechneten μ-Werte zeigen, wie aus Tab. 5 ersichtlich ist, eine vorzügliche Übereinstimmung mit den beobachteten.

Die Eigenwellenlängen würden also ungefähr 1965 Å.-E. und 873 Å.-E. betragen. Für Ammoniak fanden Landsberg und Predwoditeleff[1]) folgende Absorptionskoeffizienten:

Tabelle 6.

λ in Å.-E.	Absorptionskoeffizient	λ in Å.-E.	Absorptionskoeffizient
2195	23,5	2025	1180,0
2144	105,3	1990	1586,0
2100	292,7	1935	7200,0
2062	632,0	1858	3160,0

Wie man sieht, liegt die von mir berechnete Eigenwellenlänge 1965 sehr nahe dem Schwerpunkt des Absorptionsgebietes.

Die vorstehende Arbeit wurde im Lunder Physikalischen Institut ausgeführt, wo auch die weitere Untersuchung einer größeren Anzahl Gase vorbereitet ist. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, der mich zu dieser Arbeit angeregt hat, für sein förderndes Interesse sowohl wie auch für das freundliche Überlassen von Apparaten und Räumlichkeiten meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lund, Fysiska Institutionen, Dezember 1926.

[1]) G. Landsberg und A. Predwoditeleff, ZS. f. Phys. **31**, 544, 1925.

Die magnetischen Suszeptibilitäten von O_2 und N_2.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 4. Januar 1927.)

Es wird gezeigt, daß das früher vom Verfasser benutzte Modell der zweiatomigen Molekel, das richtige Zahlenwerte für die Dielektrizitätskonstanten, die Ionisationspotentiale und die Trägheitsmomente von HCl, HBr, HJ, O_2, N_2CO zu berechnen erlaubte, auch im Falle von O_2 einen richtigen Zahlenwert der paramagnetischen Suszeptibilität und im Falle von N_2 einen richtigen Zahlenwert der diamagnetischen Suszeptibilität liefert.

I. Es wird gezeigt, daß der Langevinsche Ausdruck für die paramagnetische Suszeptibilität χ einen richtigen Zahlenwert der paramagnetischen Suszeptibilität von O_2 zu berechnen erlaubt, wenn das magnetische Moment m_{O_2} der zweiatomigen Molekel von O_2 aus dem früher für die zweiatomige Molekel benutzten Modell berechnet wird.

Ist m das magnetische Moment einer Molekel, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und N_0 die Loschmidtsche Zahl, so lautet nach P. Langevin der Ausdruck für die paramagnetische Suszeptibilität χ:

$$\chi = \frac{N_0}{3} \cdot \frac{m^2}{kT}.$$

Das magnetische Moment m eines Elektronenringes, auf welchem ein einziges Elektron kreist, ist, wie bekannt, gleich dem Bohrschen Magneton $\left(= \frac{e \cdot h}{4 \pi \mu \cdot c}\right)$, multipliziert mit der entsprechenden Quantenzahl n.

Da aber das Bohrsche Magneton gleich $0{,}92 \cdot 10^{-20}$ ist, so haben wir folgenden Ausdruck für das magnetische Moment eines kreisenden Elektrons:

$$m = 0{,}92 \cdot 10^{-20} \cdot n.$$

Da aber die Molekel von O_2 gemäß ihrem hier benutzten Modell zwei kreisende Elektronen hat, die als Bausteine dienen, so wird das magnetische Moment von O_2 folgenden Zahlenwert haben:

$$m_{O_2} = 1{,}84 \cdot 10^{-20} \cdot n.$$

Der Zahlenwert n von O_2 berechnet sich aus der für das hier benutzte Modell der zweiatomigen Molekel gültigen Relation zwischen der halben

Entfernung d der Ionen und der Quantenzahl n der kreisenden Elektronen [1]:

$$d = 0{,}579 \cdot 10^{-8} \cdot n^2.$$

Da nun

$$d = 1{,}07 \cdot 10^{-8}$$ [2])

ist, so ergibt sich

$$n = 1{,}359.$$

Für das magnetische Moment von O_2 haben wir also:

$$m_{O_2} = 2{,}50 \cdot 10^{-20}.$$

Durch Einsetzen in den Langevinschen Ausdruck der paramagnetischen Suszeptibilität χ des oben berechneten Zahlenwertes von m_{O_2} sowie der folgenden Zahlenwerte von N_0, k, T:

$$N_0 = 2{,}7 \cdot 10^{+19}; \quad k = 1{,}369 \cdot 10^{-16}; \quad T = 293^0.$$

erhalten wir für χ_{O_2}:

$$\chi_{O_2} = + 0{,}1399 \cdot 10^{-6},$$

während wir aus den Beobachtungen von Bauer und Piccard [3]) für die paramagnetische Suszeptibilität χ von O_2 den Zahlenwert

$$\chi = 0{,}1407 \cdot 10^{-6}$$

kennen, also einen Wert, der sehr nahe dem berechneten liegt.

Dies Ergebnis kann also als ein weiterer Erfolg des hier benutzten Modells der zweiatomigen Molekel angesehen werden.

II. Es wird gezeigt, daß das für die zweiatomige Molekel benutzte Modell auch bei der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität χ von N_2 als zutreffend angesehen werden kann.

Wir werden dabei nochmals die Suszeptibilität der einatomigen Molekel von Argon und Neon berechnen, um einen in der früheren Ableitung vorhandenen Rechenfehler zu berichtigen.

Wir beginnen mit der zweiatomigen Molekel.

Als Ausgangspunkt dienen die Störungsgleichungen (A), (A'), (B), (B'), (C), (C'), welche für die Bewegung der Elektronen im Innern der Molekel unter dem Einfluß eines störenden elektrischen Feldes aufgestellt wurden [4]).

Das elektrische Störungsfeld wird hier durch die mechanische Wirkung eines konstanten magnetischen Feldes ersetzt.

---

[1]) Dieser Wert von d berechnet sich aus den Relationen:

$$d = \frac{2}{\sqrt{3}} r; \qquad r = \frac{1}{3\sqrt{3-1}} \frac{h^2}{\pi^2 \cdot \mu e^2} \cdot n^2,$$

welche aus dem Bohrschen Molekelmodell von H_2 folgen.

[2]) ZS. f. Phys. **39**, 299, 1926.

[3]) Journ. de phys. (6) **1**, 97, 1920.

[4]) ZS. f. Phys. **37**, 126, 1926.

Dann lauten diese Gleichungen wie folgt:

$$\mu\ddot{\delta x} = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{4r^3} - \frac{3}{4}\frac{x^2}{r^5}\right)(\delta x - \delta x') - \frac{3}{8}e^2\frac{xy(\delta y - \delta y')}{r^5}$$
$$- 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right)\delta x + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}\delta y + \frac{e}{c}H_z\ddot{y}', \qquad (A')$$

$$\mu\ddot{\delta x'} = -\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{4r^3} - \frac{3}{4}\frac{x^2}{r^5}\right)(\delta x - \delta x') + \frac{3}{8}e^2\frac{xy(\delta y - \delta y')}{r^5}$$
$$- 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right)\delta x' + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}\delta y' - \frac{e}{c}\cdot H_z\ddot{y}', \qquad (A')$$

$$\mu\ddot{\delta y} = \frac{e}{2}\left(\frac{1}{4r^3} - \frac{3}{4}\frac{y^2}{r^5}\right)(\delta y - \delta y') - \frac{3}{8}e^2\frac{xy(\delta x - \delta x')}{r^5}$$
$$- 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right)\delta y + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}\delta x - \frac{e}{c}H_z\ddot{x}', \qquad (B)$$

$$\mu\ddot{\delta y'} = \frac{e}{2}\left(\frac{1}{4r^3} - \frac{3}{4}\frac{y^2}{r^5}\right)(\delta y - \delta y') + \frac{3}{8}e^2\frac{xy(\delta x - \delta x')}{r^5}$$
$$- 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right)\delta y' + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}\delta x' + \frac{e}{c}H_z\ddot{x}', \qquad (B')$$

$$\mu\ddot{\delta}_z = \frac{e^2}{8}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3} - 2\frac{e^2}{\lambda^5}\delta_z + 6e^2\frac{l^2}{\lambda^5}\delta_z + \frac{e}{c}(H_4\ddot{x}' - H_z\ddot{y}'), \qquad (C)$$

$$\mu\ddot{\delta}_z' = -\frac{e^2}{8}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3} - 2\frac{e^2}{\lambda^5}\delta z + 6e^2\frac{l^2}{\lambda^5}\delta z' - \frac{e}{c}(\ddot{x}'H_4 - \ddot{y}'H_z), \qquad (C')$$

weil im ungestörten Zustande $z = z' = 0$ ist.

Durch Addition und Subtraktion erhalten wir:

$$\mu(\ddot{\delta x} + \ddot{\delta x'}) = -2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right)(\delta x + \delta x') + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}(\delta y + \delta y'), \qquad (\alpha)$$

$$\mu(\ddot{\delta x} - \ddot{\delta x'}) = \frac{e^2}{4}\left(\frac{1}{r^3} - 3\frac{x^2}{r^5}\right)(\delta x - \delta x') - 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right)(\delta x - \delta x')$$
$$- \frac{3}{4}e^2\frac{xy(\delta y - \delta y')}{r^5} + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}(\delta y - \delta y') + 2\frac{e}{c}H_z\ddot{y}', \qquad (\alpha')$$

$$\mu(\ddot{\delta y} + \ddot{\delta y'}) = -2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right)(\delta y + \delta y') + 6e^2\frac{x\cdot y}{\lambda^5}(\delta x + \delta x'), \qquad (\beta)$$

$$\mu(\ddot{\delta y} - \ddot{\delta y'}) = \frac{e^2}{4}\left(\frac{1}{r^3} - 3\frac{y^2}{r^5}\right)(\delta y - \delta y') - 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right)(\delta y - \delta y')$$
$$- \frac{3}{4}e^2\frac{xy(\delta x - \delta x')}{r^5} + 6e^2\frac{xy}{\lambda^5}(\delta x - \delta x') - 2\frac{e}{c}H_z\ddot{x}', \qquad (\beta')$$

$$\mu(\ddot{\delta z} + \ddot{\delta z'}) = -2\frac{e^2}{\lambda^5}(\delta z + \delta z') + 6e^2\frac{l^2}{\lambda^5}(\delta z + \delta z'), \qquad (\gamma)$$

$$\mu(\ddot{\delta z} - \ddot{\delta z'}) = \frac{e^2}{4}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3} + 2\frac{e}{c}(\ddot{x}'H_4 - \ddot{y}'H_z). \qquad (\gamma')$$

Die Gleichungen (α); (β); (γ) sind erfüllt, wenn:

$$\delta x + \delta x' = 0; \quad \delta y + \delta y' = 0; \quad \delta z + \delta z' = 0$$

gesetzt wird.

Stern[1]) und Gerlach[2]) haben festgestellt, daß die Molekeln des diamagnetischen Silberdampfes magnetische Momente haben, und daß diese Momente im äußeren magnetischen Felde nur zweier entgegengesetzter Orientierungen fähig sind; und zwar kann man annehmen, daß die magnetischen Momente der Silbermolekeln entweder die Richtung des Feldes oder die entgegengesetzte Richtung haben.

Wenn wir dies Ergebnis auf die diamagnetische zweiatomige Molekel ausdehnen wollen, so müssen wir in den obenstehenden Gleichungen $(\alpha), (\alpha'), (\beta), (\beta'), (\gamma), (\gamma')$

$$H_x = 0; \quad H_y = 0; \quad H_z = \pm H$$

setzen.

Wenn wir noch bemerken, daß

$$\frac{1}{\lambda^3} = \frac{3\sqrt{3}}{8}\frac{1}{r^3}; \quad \frac{1}{\lambda^5} = \frac{9\sqrt{3}}{32}\frac{1}{r^3}$$

ist, so haben wir folgende Gleichungen zu lösen:

$$\mu(\ddot{\delta x} - \ddot{\delta x'}) = -\left(1{,}049\frac{e^2}{r^3} - 2{,}271\frac{e^2}{r^3}\cos^2\omega t\right)(\delta x - \delta x') + 2{,}271\frac{e^2}{r^3}\cos\omega t\sin\omega t\,.(\delta y - \delta y') + 2\frac{e}{c}H_z r\,\omega\cos\omega t, \qquad (\alpha'')$$

$$\mu(\ddot{\delta y} - \ddot{\delta y'}) = -\left(1{,}049\frac{e^2}{r^3} - 2{,}271\frac{e^2}{r^3}\sin^2\omega t\right)(\delta y - \delta y') + 2{,}271\frac{e^2}{r^3}\cos\omega t\sin\omega t\,(\delta x - \delta x') + 2\frac{e}{c}H_z r\,.\,\omega\sin\omega t, \qquad (\beta'')$$

$$\mu(\ddot{\delta z} - \ddot{\delta z'}) = \frac{e^2}{4}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3}, \qquad (\gamma'')$$

wo

$$x = r\cos\omega t; \quad y = r\,.\sin\omega t$$

gesetzt ist und die Relation

$$\mu\omega^2 = 1{,}049\frac{e^2}{r^3}$$

berücksichtigt worden ist.

Dies System von Gleichungen hat zwei verschiedene spezielle Lösungen.

---

[1]) O. Stern, ZS. f. Phys. 7, 249, 1921.

[2]) W. Gerlach und O. Stern, ZS. f. Phys. 8, 110, 1921; 9, 349, 352, 1922.

Bei der ersten Lösung können die Elektronenbahnen eine Präzessionsbewegung um die Molekelachse mit der Larmorschen Winkelgeschwindigkeit

$$\delta\omega = -\frac{1}{2}\frac{e}{\mu c}\cdot H_z$$

ausführen. Das ist die allgemein bekannte Lösung für die Bewegung der Elektronen im Innern der Molekel unter dem Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes.

Die zweite spezielle Lösung lautet:

$$\delta x = -\delta x' = -0{,}44\,\frac{H_z r^4 \omega}{e\,.\,c}\cdot\cos\omega t,$$

$$\delta y = -\delta y' = -0{,}44\,\frac{H_z r^4 \omega}{e\,.\,c}\sin\omega t,$$

$$\delta z = -\delta z' = 0.$$

Aus diesen Gleichungen folgt, daß der störende Einfluß des magnetischen Feldes in der Veränderung des Radius r der Elektronen besteht, ohne daß sich gleichzeitig auch die Winkelgeschwindigkeit ändert.

Für δr erhalten wir leicht:

$$\delta r = -0{,}44\cdot\frac{H_z r^4 \omega}{e\,.\,c}\,.$$

Da das Modell der zweiatomigen Molekel zwei rotierende Elektronen hat, so wird sein magnetisches Moment m:

$$m = \frac{e}{c} r^2 \omega,$$

woraus für das gestörte magnetische Moment folgt:

$$m + \delta m = \frac{e}{c} r^2 \omega + \frac{e}{c} r^2 \delta\omega + 2\frac{e}{c} r\omega\,.\,\delta r.$$

Bei der ersten Lösung haben wir

$$\delta r = 0; \quad \delta\omega = -\frac{1}{2}\frac{e}{\mu c}\cdot H_z$$

(μ Masse des Elektrons). Bezeichnen wir hier das gestörte magnetische Moment durch $(m + \delta m)_1$, so wird

$$(m + \delta m)_1 = \frac{e}{c} r^2 \omega - \frac{1}{2}\frac{e^2}{m c^2} r^2\,.\,H_z.$$

Die zweite Lösung lautet:

$$\delta\omega = 0; \quad \delta r = -0{,}44\,\frac{H_z r^4 \omega}{e\,.\,c}\,.$$

Für das magnetische Moment, welches hier durch $(m + \delta m)_2$ bezeichnet werde, haben wir also:

$$(m + \delta m)_2 = \frac{e}{c} r^2 \omega - 0{,}923 \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r^2 \cdot H_z.$$

Für die Projektion des magnetischen Moments auf die Richtung des Feldes ergibt sich:

$$(m + \delta m)_H = (m + \delta m) \frac{H_z}{H},$$

wo $H_z = \pm H$ ist.

Wenn wir die beiden Orientierungen der Molekel als gleich wahrscheinlich annehmen, so wird für den mittleren Wert des magnetischen Moments

$$\overline{(m + \delta m)_H} = \frac{\overline{\delta m \,.\, H_z}}{H},$$

woraus folgt:

1. für die erste spezielle Lösung:

$$\overline{(m + \delta m)_{1\,H}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r^2 \cdot H,$$

2. für die zweite spezielle Lösung:

$$\overline{(m + \delta m)_{2\,H}} = -0{,}923 \cdot \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r^2 \cdot H$$

Im folgenden werde vorausgesetzt, daß die beiden Lösungen gleich wahrscheinlich sind, so daß es gleich viel Molekeln gibt, welche der ersten und welche der zweiten Lösung entsprechen.

Unter dieser Annahme haben wir für den mittleren Wert der Projektion des magnetischen Molekelmoments auf die Feldrichtung den Wert:

$$\overline{(m + \delta m)_H} = \frac{\overline{(m + \delta m)_{1\,H}} + \overline{(m + \delta m)_{2\,H}}}{2},$$

woraus folgt:

$$\overline{(m + \delta m)_H} = -0{,}711 \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r^2 \cdot H.$$

Für die diamagnetische Suszeptibilität χ'' zweiatomiger Molekeln erhalten wir aus der Definitionsgleichung für χ'',

$$\chi'' = \frac{\overline{(m + \delta m)_H}}{H} \cdot N_0,$$

folgenden Ausdruck:

$$\chi'' = -0{,}711 \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r^2 \cdot N_0.$$

Wird der kleinste Wert des Elektronenradius im Bohrschen Wasserstoffmodell mit r_0 bezeichnet, so ergibt sich aus dem hier benutzten Modell der zweiatomigen Molekel, daß

$$r = \frac{4}{3\sqrt{3}-1} r_0 \cdot n''^2 = 0{,}95\, r_0 \cdot n''^2,$$

wo n'' eine Quantenzahl ist.

Durch Einführung in den Ausdruck von χ'' erhalten wir:

$$\chi'' = -0{,}6399 \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r_0^2 \cdot n''^4 \cdot N_0,$$

wo N_0 die Loschmidtsche Zahl ist.

Wir gehen jetzt zu der Lösung desselben Problems für die einatomige Molekel über. Hier gehen wir von den Differentialgleichungen aus, welche die Störungen in der Bewegung eines Elektrons um den Atomrumpf unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes beschreiben. Diese Gleichungen lauten [1]):

$$\mu \ddot{\delta x} = -\frac{e^2}{r^3}(1 - 3\cos^2 \omega t)\delta x + 3\frac{e^2}{r^3}\cos \omega t \cdot \sin \omega t\, \delta y + \frac{e}{c} H_z r \omega \cos \omega t, \quad (\varkappa)$$

$$\mu \ddot{\delta y} = -\frac{e^2}{r^3}(1 - 3\sin^2 \omega t)\delta y + 3\frac{e^2}{r^3}\cos \omega t \cdot \sin \omega t\, \delta x + \frac{e}{c} H_z r \omega \sin \omega t. \quad (\lambda)$$

wo gemäß den experimentellen Ergebnissen von Stern und Gerlach

$$H_x = 0; \quad H_y = 0; \quad H_z = \pm H$$

gesetzt ist.

Die Gleichungen ($\varkappa$) und (λ) haben auch hier zwei verschiedene spezielle Lösungen.

Die erste Lösung entspricht einer Präzessionsbewegung der Bahnebene mit der Larmorschen Winkelgeschwindigkeit $\delta\omega$:

$$\delta\omega = -\frac{1}{2}\frac{e}{\mu c} \cdot H_z.$$

Der Bahnradius r bleibt bei dieser Lösung unverändert:

$$\delta r = 0.$$

Die zweite Lösung lautet:

$$\delta x = -\frac{1}{3}\frac{H_z r^2 \omega}{e \cdot c}\cos \omega t; \quad \delta y = -\frac{1}{3}\frac{H_z r^2 \omega}{e \cdot c}\sin \omega t,$$

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 299, 1926. Gleichungen (β'').

woraus folgt, daß der Bahnradius r seinen Wert unter dem Einflusse des magnetischen Feldes um

$$\delta r = -\frac{1}{3}\frac{H_z r^2 \omega}{e \cdot c}$$

ändert, während die Winkelgeschwindigkeit ω unverändert bleibt:

$$\delta \omega = 0.$$

Das durch das magnetische Feld veränderte magnetische Moment der einatomigen Molekel lautet [1]):

$$m + \delta m = \frac{1}{2}\frac{e}{c} r^2 \omega + \frac{1}{2}\frac{e}{c} r^2 \delta \omega + \frac{e}{c} r \omega \delta r.$$

Aus diesem allgemeinen Ausdruck erhalten wir: 1. für Molekeln, welche der ersten Lösung entsprechen:

$$(m + \delta m)_1 = \frac{1}{2}\frac{e}{c} r^2 \omega - \frac{1}{4}\frac{e^2}{\mu c^2} r^2 H_z;$$

2. für Molekeln, welche der zweiten Lösung entsprechen:

$$(m + \delta m)_2 = \frac{1}{2}\frac{e}{c} r^2 \omega - \frac{1}{3}\frac{e^2}{\mu c^2} r^2 \cdot H_z,$$

wo die Relation

$$m \omega^2 = \frac{e^2}{r^3}$$

berücksichtigt worden ist.

Durch Bildung der Projektionen dieser Momente auf die Richtung des Feldes und nachstehende Mittelbildung erhalten wir im ersten Falle:

$$\overline{(m + \delta m)_{1H}} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{\mu c^2} r^2 H,$$

im zweiten Falle:

$$\overline{(m + \delta m)_{2H}} = -\frac{1}{3}\frac{e^2}{\mu c^2} r^2 \cdot H.$$

Wenn wir annehmen, daß, ähnlich wie für zweiatomige Molekeln, beide Lösungen gleich wahrscheinlich sind, so haben wir im Mittel für jede Molekel

$$\overline{(m + \delta m)_H} = -0{,}2916 \frac{e^2}{\mu c^2} \cdot r^2 \cdot H,$$

[1]) In dem Artikel des Verfassers „Die einatomige Molekel der Edelgase" wurde bei der Berechnung des magnetischen Moments des Faktor $\frac{1}{2}$ vergessen, weshalb die dort erhaltenen Zahlenwerte von $\varkappa$ doppelt so groß sind.

woraus wir für die diamagnetische Suszeptibilität χ' einatomiger Molekeln erhalten:

$$\chi' = -0{,}2916 \frac{e^2}{\mu c^2} r^2 . N_0.$$

Da

$$r = r_0 . n'^2,$$

wo r_0 dieselbe Bedeutung wie früher hat und n' die Quantenzahl bezeichnet, folgt:

$$\chi' = -0{,}2916 \frac{e^2}{\mu c^2} r_0^2 . n'^4 . N_0.$$

Aus den Ausdrücken für χ' und χ'' folgt, daß die diamagnetischen Suszeptibilitäten verschiedener Stoffe sich verhalten: 1. im Falle einatomiger Molekeln wie

$$\chi'_{\mathrm{I}} : \chi'_{\mathrm{II}} : \chi'_{\mathrm{III}} = n'^4_{\mathrm{I}} : n'^4_{\mathrm{II}} : n'^4_{\mathrm{III}}, \qquad \text{(a)}$$

2. im Falle zweiatomiger Molekeln wie

$$\chi''_{\mathrm{I}} : \chi''_{\mathrm{II}} : \chi''_{\mathrm{III}} = n''^4_{\mathrm{I}} : n''^4_{\mathrm{II}} : n''^4_{\mathrm{III}}. \qquad \text{(b)}$$

Die diamagnetischen Suszeptibilitäten zweiatomiger und einatomiger Molekeln verhalten sich wie

$$\chi'' : \chi' = 2{,}194 \left(\frac{n''}{n'}\right)^4.$$

In den folgenden Tabellen ist das Prüfungsmaterial zusammengestellt:

Tabelle 1.

χ_{Ar}	n'^2_{Ar}	χ_{Ne}	n'^2_{Ne}	χ_{Ar}/χ_{Ne}	n'^4_{Ar}/n'^4_{Ne}
$-7{,}52 . 10^{-10}$	3,34	$-2{,}77 . 10^{-10}$	2,03	2,71	2,8

χ_{Ar} und χ_{Ne} sind nach S. Hector[1]) zitiert, und die n'^2_{Ar} und n'^2_{Ne} sind einem früher veröffentlichten Artikel entnommen[2]).

Tabelle 2.

χ_{N_2}	$n''^2_{N_2}$	χ_{Ar}	n'^2_{Ar}	χ_{Ne}	n'^2_{Ne}
$-4{,}91 . 10^{-10}$	1,88	$-7{,}52 . 10^{-10}$	3,34	$-2{,}77 . 10^{-10}$	2,03

χ_{N_2}/χ_{Ar}	$2{,}194 . \frac{n''^4_{N_2}}{n'^4_{Ar}}$	χ_{N_2}/χ_{Ne}	$2{,}194 . \frac{n''^4_{N_2}}{n'^4_{Ne}}$
0,653	0,696	1,77	1,85

[1]) G. Hector, Phys. Rev. **24**, 418, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **39**, 299, 1926.

Der Wert von χ_{N_2} ist wiederum der Arbeit von G. Hector entnommen und der Zahlenwert von $n''^2_{N_2}$ der Relation

$$d = 0{,}579 \cdot 10^{-8} \cdot n''^2,$$

welche aus dem hier für zweiatomige Molekeln benutzten Modell folgt, und aus dem Zahlenwert von d:

$$d = 1{,}1 \cdot 10^{-8},$$

berechnet ist, der einem Artikel des Verfassers [1]) entstammt.

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, sind die Relationen (a) und (c) mit genügend großer Genauigkeit erfüllt.

Durch Einsetzen der Zahlenwerte von $e/\mu c$, e, c und r_0 sowie N_0 erhalten wir für die diamagnetische Suszeptibilität die Ausdrücke:
1. im Falle einatomiger Molekeln:

$$\chi' = -0{,}624 \cdot 10^{-10} \cdot n^4,$$

2. im Falle zweiatomiger Molekeln:

$$\chi'' = -1{,}369 \cdot 10^{-10} \cdot n^4.$$

In der folgenden Tabelle 3 sind die beobachteten und berechneten Zahlenwerte von χ für N_2, Ar und Ne zusammengestellt:

Tabelle 3.

	n^2	$\chi_{beob.}$	$\chi_{ber.}$	$\chi_{beob.}/\chi_{ber.}$
Argon	3,34	$-7{,}52 \cdot 10^{-10}$	$-6{,}96 \cdot 10^{-10}$	1,08
Neon	2,03	$-2{,}77 \cdot 10^{-10}$	$-2{,}57 \cdot 10^{-10}$	1,08
Stickstoff . . .	1,884	$-4{,}91 \cdot 10^{-10}$	$-4{,}86 \cdot 10^{-10}$	1,01

Auch hier finden wir eine gute Übereinstimmung.

Es ergibt sich also, daß sich auch im Gebiete des Diamagnetismus die vorgeschlagenen Modelle der zwei- und einatomigen Molekel bewähren.

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 197, 1926.

Neue Porzellan-Metall-Röntgenröhre, nach Manne Siegbahn.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Januar 1927.)

Nach Angaben von Herrn Prof. Manne Siegbahn habe ich folgende, kurz beschriebene neue Röntgenröhre ausgeführt, deren Wirkungsweise in röntgentechnischer Beziehung dem bisher gebräuchlichen, merklich kleineren Typ der bekannten Siegbahn-Hadding-Röhre (s. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1924, S. 33. Verlag von Julius Springer, Berlin) weit überlegen ist, da sie merklich größer als jene ist und dadurch für die Gasentladungen bedeutend bessere Bedingungen geschaffen wurden.

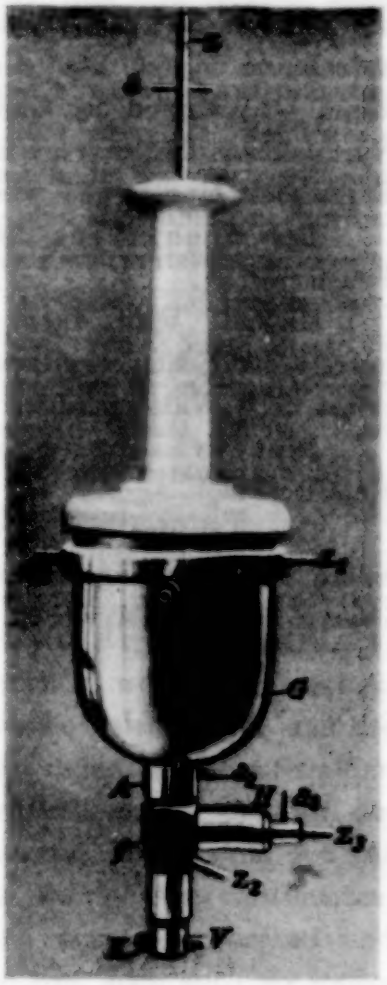


Fig 1.

Gegenüber den Glasrohren haben ja bekanntlich diese Rohre den Vorteil, daß sie viel stärker belastet werden können und praktisch unverwüstlich sind. Während bei den bisher gebräuchlichen kleinen Rohren die Maximalbelastung 30 bis 40 kV beträgt, erlaubt das neue große Rohr eine Belastung von etwa 100 kV bei etwa 20 mA.

Das große Gefäß G mit einem Durchmesser von über 14 cm bei einer Höhe von etwa 19 cm ist aus gepreßtem Kupfer hergestellt und verbürgt eine absolut sichere Vakuumdichte.

Die Kathode ist in einem besonders kräftigen Porzellanisolator untergebracht und vollkommen von einem Porzellanzylinder umgeben. Der Al-Spiegel ist aufgeschraubt auf eine Kupferscheibe und kann mittels der Schlauchspitzen z (Zufluß) und a (Abfluß) gekühlt werden.

Oben am Kupfergefäß G befindet sich, dort wo der Porzellanisolator aufgesetzt wird, ein ringförmiges Gefäß, das ebenfalls durch Wasser (Schlauchspitzen z_1 und a_1) gekühlt werden kann, um einer zu starken

Erwärmung des zwischen Gefäß *G* und dem Porzellanzylinder zur Abdichtung eingegossenen Piceins vorzubeugen. Beim Zusammenkitten des Porzellanisolators mit dem Hauptkörper der Röhre bzw. beim Abnehmen desselben wird zweckmäßiger Weise ein Wasserdampfstrom durch den Kühlkanal hindurch geleitet.

Als Antikathode können mit der Röhre — je nach Bedarf oder je nach dem Zwecke der Röhre — zwei angewendet werden, von denen die eine (*V*) vertikal, die andere (*H*) horizontal angeordnet ist. Erstere dient in Verbindung mit drei Fenstern (*f*) unter 75° für Debyeaufnahmen, die letztere (*H*) in Verbindung mit dem Mittelfenster für Spektralaufnahmen, so daß diese neue Röhre als eine Art „Universalröhre" gelten kann. — Während des Gebrauchs einer dieser Antikathoden wird in den Normalkonus der anderen nicht benutzten Antikathode ein Konus *K* mit Ramsayfett eingesteckt, wie aus der Figur ersichtlich.

Der Brennfleck liegt so nahe wie technisch möglich an den Fenstern *f*.

Gekühlt wird durch Wasser der gesamte Antikathodenteil *A* mittels der Schlauchspitzen z_2 und a_2; ebenso besitzen die Antikathoden selbst noch Wasserkühlung (Schlauchspitzen z_3 und a_3).

Die Verbindung mit der Pumpe erfolgt bei *L* durch einen Metallschlauch.

Das Arbeiten des Apparates wird dauernd mit Hilfe eines vor einem Fenster *f* angebrachten fluoreszierenden Schirmes (Barium-Platin-Cyanur-Schirm) überwacht.

Die Berechnung der Reichweitestreuung aus Wilson-Aufnahmen.

Von **M. v. Laue** und **L. Meitner.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Dezember 1926.)

Die Unterschiede in den Bahnlängen, die man bei α-Strahlen in der Wilsonkammer beobachtet, haben nicht unmittelbar theoretische Bedeutung, weil sie durch die Dichteänderungen des Gases beeinflußt sind. Hier wird versucht, deren störenden Einfluß rechnerisch zu beseitigen.

1. Einleitung. In einer von Meitner und Freitag[1]) ausgeführten Untersuchung über die α-Strahlen normaler und extremer Reichweite beim ThC + C′ nach der Wilsonschen Nebelmethode war auch versucht worden, die Bohrsche Theorie der Bremsung der α-Strahlen zu prüfen. Diese Prüfung wurde durch die Ausmessung der Reichweiteschwankungen in verschiedenen Gasen für die α-Strahlen normaler Reichweite vorgenommen. Da die α-Strahlen durch einen Spalt von 0,5 mm Breite in die Wilsonkammer eintraten und aus experimentellen Gründen der Spalt kurz vor Ende der Expansion freigegeben werden mußte, liefen nicht alle Strahlen bei derselben Gasdichte durch die Wilsonkammer hindurch, und es mußte auf diese Dichteschwankung korrigiert werden. In Ermangelung einer exakten Formel wurde das Dichteintervall (gemessen durch die Differenz des Druckes, bei dem die ersten Strahlen eintreten konnten, bzw. desjenigen Druckes, der am Ende der Expansion herrschte) linear auf die ausgemessenen Reichweiten verteilt, wobei angenommen wurde, daß die kürzesten Bahnen den bei der höchsten Dichte und die längsten Bahnen den bei der kleinsten Dichte durchgegangenen α-Strahlen entsprachen. Nach Anbringung dieser Korrektur ergaben sich für die Streuungskoeffizienten Werte, die in Luft, Stickstoff und Argon gut mit den nach der Bohrschen Theorie berechneten Werten übereinstimmten. In Sauerstoff betrug die Abweichung zwischen dem theoretischen und dem gemessenen Werte ungefähr 35 Proz., was aber auch noch als innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit liegend betrachtet werden konnte. Im folgenden soll nun eine bessere Formel für die Berechnung der erwähnten Dichtekorrektur abgeleitet und mit ihrer Hilfe die den Messungen am besten entsprechenden Werte des Streukoeffizienten ermittelt werden.

[1]) L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.

Bevor diese Ableitung gegeben wird, muß noch ein in der Arbeit von Meitner und Freitag unterlaufener Berechnungsfehler berichtigt werden. Es ist nämlich das zu korrigierende Dichteintervall für Stickstoff, Sauerstoff und Luft irrtümlich zu 2,9 Proz. angenommen worden, während der richtige Wert 2,33 Proz. beträgt. Nur für Argon ist der richtige Wert verwendet worden und daher können zum Vergleich der von Meitner und Freitag angebrachten Korrektur mit der hier im nachfolgenden entwickelten nur die Messungen in Argon herangezogen werden.

2. Das Rechenschema. Sei R die an einer einzelnen Spur tatsächlich gemessene Reichweite, p die gleichzeitig herrschende Gasdichte in einem willkürlichen Maße. R_0 dagegen sei die mittlere Reichweite bei der Dichte p_0; und s soll die prozentuelle positive oder negative Reichweitenverlängerung sein, die infolge der molekularen Unordnung eingetreten ist. Dann ist

$$p R = p_0 R_0 (1 + s), \tag{1}$$

eine Beziehung, deren Auflösung nach s

$$s = \frac{p R - p_0 R_0}{p_0 R_0} \tag{2}$$

liefert. Für die Verlängerung s nehmen wir nach Bohr[1]) das Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$v(s)\,ds = \frac{1}{\varrho\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{s}{\varrho}\right)^2} ds \tag{3}$$

an, welches sich nach (2) in das Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$\mu(R)\,dR = v(s)\,\frac{ds}{dR}\,dR \tag{4}$$

verwandeln läßt, das die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß bei der Dichte p die Reichweite in dem durch dR gegebenen Intervall liegt. Es müßten deshalb unter $n(p)\,dp$ Spuren

$$n(p)\,dp \int_R^\infty \mu(R)\,dR \tag{4a}$$

über den durch R bestimmten Abstand von der Strahlenquelle hinausführen, wenn p konstant wäre. Schwankt p aber von p_0 bis $p_0 + \Delta p_0$, während die Spuren entstehen, so ist

$$N(R) = \int_{p_0}^{p_0 + \Delta p} n(p)\,dp \int_R^\infty \mu(R)\,dR \tag{5}$$

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. (6) **30**, 581, 1915.

die Zahl der über den Abstand R hinausführenden Bahnen. Diese Zahl wird durch den Versuch bestimmt. Die Frage ist somit: Mit welchen Werten von R_0 und ϱ erreicht man den besten Anschluß der nach (5) berechneten Kurve $N(R)$ an die beobachtete Kurve?

Zur Beantwortung braucht man zunächst die Kenntnis der Funktion $n(p)$. Die im obigen stillschweigend als groß angenommene Zahl $n(p)\,dp$ ist proportional:

1. zu der Zeit, während der die Dichte im Bereich dp liegt, und diese wieder ist — konstante Kolbengeschwindigkeit vorausgesetzt — proportional zu der Strecke, die der Kolben zurücklegt, während die Dichte um dp abfällt. In genügender Annäherung können wir so rechnen, als gehörte zu gleichen Intervallen dp auch die gleiche Zeit dt;

2. zur Breite des Spaltes, durch welchen die α-Teilchen in die Nebelkammer eintreten, soweit diese bei der zu p gehörigen Stellung des Kolbens frei gegeben ist. Die Freigabe beginnt bei der höchsten in Rechnung gezogenen Dichte $p_0 + \Delta p$.

Nach Erreichung der Enddichte p_0 entstehen keine sichtbaren Spuren mehr. Das wird durch die Erfahrung bewiesen. (Siehe Anmerkung S. 403.)

Wäre nun die Spaltbreite klein gegen die Strecke, welche der Kolben nach Freigabe des Spaltes noch zurückzulegen hat, so könnte man der Funktion $n(p)$ einfach den konstanten Wert $N/\Delta p$ geben, in welchem N die Gesamtzahl der sichtbar werdenden Teilchen bedeutet. Unter dieser Annahme und im Hinblick auf (3) und (4) erhalten wir aus (5):

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\Delta p \int_{p_0}^{p_0+\Delta p} dp \int_{\frac{pR-p_0R_0}{\varrho p_0 R_0}}^{\infty} e^{-w^2}\,dw$$

$$= \frac{1}{2\,\Delta p} \int_{p_0}^{p_0+\Delta p} \left[1 - \Phi\left(\frac{pR-p_0R_0}{\varrho p_0 R_0}\right)\right] dp,$$

wobei unter der Funktion $\Phi(x)$ verstanden ist

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-w^2}\,dw.$$

Mit den Abkürzungen

$$a = \frac{R-R_0}{\varrho R_0}, \qquad c = \frac{\Delta p R}{\varrho p_0 R_0}, \tag{5a}$$

und unter Benutzung der Integrationsvariablen

$$\sigma = \frac{p\,R - p_0\,R_0}{\varrho\,p_0\,R_0}$$

wird

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{1}{2\,c}\int_a^{a+c}\left(1 - \Phi(\sigma)\right)d\,\sigma = \frac{1}{2\,c}\int_a^{a+c}\left(1 - \sum_0^{\infty}\frac{\Phi^{(n)}(a)}{n!}(\sigma - a)^n\right)d\,\sigma. \quad (6)$$

$\Phi^{(n)}(x)$ ist dabei die n-te Ableitung der Funktion $\Phi(x)$. Gliedweise Integration ergibt:

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{1}{2}\left(1 - \sum_0^{\infty}\frac{\Phi^{(n)}(a)}{(n+1)!}c^n\right). \quad (7)$$

Die Reihe konvergiert immer im mathematischen Sinne; zur Berechnung ist sie für kleine Werte von c bequem, da es für $\Phi(x)$ und die ersten neun Ableitungen Tabellen gibt[1]). Ist c nicht mehr klein, so ersetzt man diese Reihe besser durch die Formel:

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{1}{2}\Big\{1 - \Phi(a) - \frac{1}{c}\Big[\frac{1}{2}\left(\Phi'(a+c) - \Phi'(a)\right) + (a+c)\left(\Phi(a+c) - \Phi(a)\right)\Big]\Big\}. \quad (8)$$

In der Tat ergibt die Ausführung der Entwicklung nach steigenden Potenzen von c wieder die Gleichung (7). Unmittelbar aus (6) findet man (8) durch partielle Integration.

$N(R)$ wird hier gleich $\frac{1}{2}N$ für $a = -\frac{1}{2}c$ oder für

$$R = \frac{R_0}{1 + \frac{1}{2}\frac{\Delta p}{p_0}}. \quad (9)$$

Danach kann man leicht die mittlere Reichweite R_0 aus den Beobachtungen entnehmen. In der Tat haben auch Meitner und Freitag auf diese Weise R_0 zu ermitteln versucht und diesen Wert für die Berechnung von ϱ benutzt; allerdings nicht ganz zu Recht, da die Voraussetzung $n(p) =$ konst bei diesen Versuchen nicht zutrifft.

Vielmehr beträgt bei den Versuchen die Spaltbreite rund $^1/_2$ mm, und der Kolben bewegt sich, wenn er sie ganz frei gegeben hat, nur noch über etwa die gleiche Strecke. Man sollte also $n(p)$ annähern durch eine Funktion, die zwischen p_0 und $p_0 + \frac{1}{2}\Delta p$ konstant (gleich A)

[1]) Zum Beispiel E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln (Leipzig und Berlin 1909), Tabelle 9.

ist und von $p_0 + \frac{1}{3}\Delta p$ bis $p_0 + \Delta p$ linear vom Werte A auf 0 absinkt. Die obige Berechnung von $N(R)$ läßt sich unschwer auf solche (wie auch auf andere einfache) Funktionen $n(p)$ übertragen, liefert aber weder in der Form einer (7) entsprechenden Reihe noch in der (8) analogen geschlossenen Gestalt eine bequeme Grundlage für die Zahlenrechnung. Man wird eine ausreichende Näherung auch dann erhalten, wenn man ansetzt:

$$n(p) = A \quad \text{wenn} \quad p_0 < p < p_0 + \tfrac{1}{3}\Delta p,$$
$$n(p) = \tfrac{1}{3}A \quad \text{wenn} \quad p_0 + \tfrac{1}{3}\Delta p < p < p_0 + \Delta p.$$

Die Gesamtzahl aller Spuren beträgt dann

$$n = \tfrac{3}{4} A \cdot \Delta p. \tag{10}$$

An die Stelle von (6) tritt:

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{2}{3c}\left\{\int_a^{a+1/2\,c} (1 - \Phi(\sigma))\, d\sigma + \frac{1}{2}\int_{a+1/2\,c}^{a+c} (1 - \Phi(\sigma))\, d\sigma\right\}. \tag{11}$$

Reihenentwicklung und Integration ergibt:

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{1}{2}\left\{1 - \frac{2}{3}\sum_0^\infty \left(1 + \frac{1}{2^{n+1}}\right)\frac{\Phi^{(n)}(a)}{(n+1)!}\, c^n\right\}. \tag{12}$$

Damit identisch ist die Formel:

$$\frac{N(R)}{N} = \frac{1}{2}\left\{1 - \frac{2}{3c}\left[\left(a + \frac{c}{2}\right)\Phi\left(a + \frac{c}{2}\right) + (a+c)\,\Phi(a+c) - 2a\,\Phi(a)\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{2}\Phi'\left(a + \frac{c}{2}\right) + \frac{1}{2}\Phi'(a+c) - \Phi'(a)\right]\right\}, \tag{13}$$

die man auch unmittelbar aus (11) durch partielle Integration gewinnen könnte.

3. Vergleich mit den Messungen in Argon. Nach Formel (13) ließen wir zur Auswertung der Beobachtungen in Argon von Herrn Schoch aus dem astronomischen Recheninstitut der Universität Berlin die Zahl $N(R)$ für eine Reihe von Werten von R (bezogen auf die Enddichte, die 1,2mal kleiner war als dem normalen Luftdruck entspricht) und für mehrere Wertepaare von R_0 und ϱ durchrechnen. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die experimentellen Werte $N(R)$, welche zu den in Kolonne 1 aufgezählten Reichweiten R gehören, sind in der Kolonne 10 angegeben. Es konnten hierbei nicht die direkten Zählungsergebnisse benutzt werden, sondern gewisse graphisch ausgeglichene Werte, welche von den nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu erwartenden zufälligen Schwankungen frei sind. Den Zusammenhang

Tabelle 1. $N = 345$.

$R_0 =$	$\varrho = 0{,}013$				$\varrho = 0{,}014$			$\varrho = 0{,}012$	exp.
	11,290	11,284	11,270	11,260	11,290	11,284	11,270	11,270	
R									
10,75	344,9	344,9	344,9	344,8	344,8	344,7	344,7	344,9	344,9
10,81	—	—	—	—	—	—	—	—	344,5
10,86	343,3	343,0	342,2	341,6	342,4	342,1	341,2	343,1	342,7
10,91	—	—	—	—	—	—	—	—	337,3
10,97	328,7	327,0	322,7	319,1	325,8	324,0	319,4	325,8	323,3
11,02	—	—	—	—	—	—	—	—	300
11,07	280,1	275,8	265,1	258,0	276,2	272,5	261,3	268,8	264,6
11,12	238,3	232,6	219,0	208,3	235,3	229,8	216,6	221,5	218,5
11,17	187,3	180,9	165,9	155,1	186,3	180,2	165,9	166,0	164,3
11,225	128,3	122,0	108,0	98,3	130,0	124,2	110,7	105,1	112,6
11,28	—	—	—	—	—	—	—	—	69,1
11,33	40,7	37,4	30,3	25,9	45,0	41,7	34,5	26,2	38,2
11,38	—	—	—	—	—	—	—	—	19,5
11,435	—	—	—	—	—	—	—	—	8,4
11,49	1,85	1,5	1,1	0,8	2,8	2,4	1,7	0,6	4,0
11,54	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5

zwischen den unmittelbar gezählten und den in der Tabelle benutzten ausgeglichenen zeigt die Fig. 1. Sie stellt als Funktion von R die Zahl $\frac{dN(R)}{dR} \Delta R$ der Bahnspuren dar, die im Bereich ΔR endigen, und zwar ist bei den unmittelbar gewonnenen Punkten $\Delta R = 0{,}25$ mm gewählt. Die Art der Gewinnung dieser Punkte ist in der Arbeit von Meitner und Freitag genau auseinandergesetzt worden.

Bei der Ausgleichung, die durch die ausgezogene Kurve dargestellt ist, wurde ganz weggelassen der Anfangsbereich der sehr seltenen Reichweiten von $R = 10{,}40$ bis $10{,}70$ cm. Dieses Verfahren schien uns berechtigt, weil diese seltenen, extrem kurzen Reichweiten durch experimentelle Nebenumstände zu erklären sein dürften. Solche Nebenumstände sind z. B. die nicht ganz punktförmige Strahlenquelle und die unvermeidliche, wenn auch gerade in Argon geringe Wasserhaut auf dem radioaktiven Präparat. Der Flächeninhalt der ausgeglichenen Kurve entspricht einer Gesamtzahl der Teilchen von $N = 345$ gegenüber 358 wirklich ausgemessenen Bahnen; ersterer Wert wurde den theoretischen Berechnungen zugrunde gelegt. Die einzelnen Werte der Kolonne 10 entsprechen Teilintegrationen. Bei der Berechnung sieht man, daß die Größe c nach Gleichung (5a) keineswegs klein gegen 1 wird, wenn R, wie in allen in Betracht kommenden Fällen, ungefähr ebenso groß wie R_0 ist. Daraus folgt, daß die Dichteschwankung Δp einen Einfluß

ausübt, so erheblich [1]), daß wir der Reihe (12) die geschlossene Formel (13) vorzogen.

Die Tabelle zeigt die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, wenn man der Berechnung die Werte $R_0 = 11{,}270\,\text{cm}$ (also bezogen auf Normaldichte $R_0 = 9{,}392\,\text{cm}$), $\varrho = 0{,}0130$ zugrunde legt. Schon für $R_0 = 11{,}290\,\text{cm}$ oder 11,260 beim gleichen Werte von ϱ ist die Übereinstimmung merklich schlechter, obwohl für den Einzelwert immer noch durch die Fehlergrenze gedeckt. Das gleiche gilt, wenn man für $R_0 = 11{,}270\,\text{cm}$. $\varrho = 0{,}012$ oder 0,014 setzt. Es

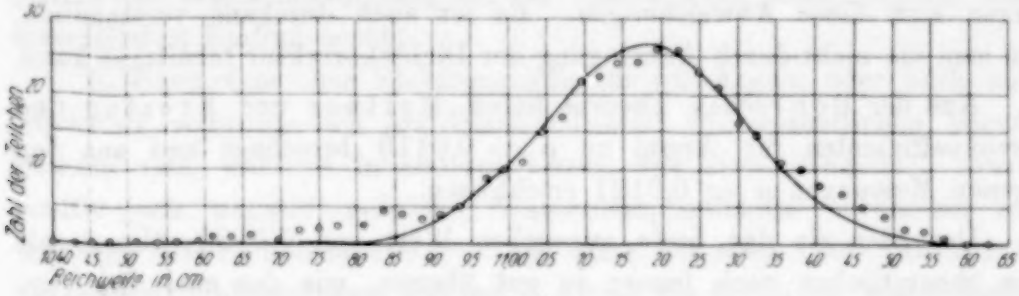


Fig. 1.

scheint also, als ob die rechnerische Auswertung der ganzen Kurve die Genauigkeitsgrenze der Bestimmung dieser Konstanten schon merklich erhöht.

Nicht erfaßt durch die Schwankungsformel (3) werden bekanntermaßen diejenigen Teilchen, deren Reichweite in der Nähe der soge-

[1]) **Anmerkung:** In der Arbeit von Meitner und Freitag war eine kurz vorher erschienene Arbeit von Frl. Curie diskutiert worden. Frl. Curie hatte die Streuung der α-Strahlen von Polonium in Luft, Sauerstoff und Stickstoff untersucht und für den Streukoeffizienten Werte erhalten, die um etwa 80 Proz. von dem Bohrschen Werte abwichen. Bei der Diskussion dieser Abweichung betonte Frl. Curie ausdrücklich, daß sekundäre Einflüsse, wie etwa die hier behandelte Dichteschwankung, nicht in Betracht kämen. Wir hatten die Vermutung ausgesprochen, daß Frl. Curie zu diesem Schluß vielleicht durch eine irrtümliche Berechnung der Größe der Dichteschwankung gelangt sei. Indessen ist die von Frl. Curie angewendete prinzipielle Berechnungsmethode ganz richtig. Sie hat aber — laut brieflicher Mitteilung — angenommen, daß für α-Strahlen, die im letzten halben Millimeter der Expansionsbewegung in die Nebelkammer eintreten, die Nebelbahnen nicht mehr zur Ausbildung gelangen. Wir haben bei unseren Versuchen beobachtet, daß selbst, wenn die α-Strahlen unmittelbar vor oder gleichzeitig mit Beendigung der Expansion in die Kammer gelangen, die Enden der Nebelbahnen noch immer sichtbar sind, aber der Anfang der Bahnen, wo die α-Strahlen räumlich viel dichter gedrängt verlaufen, ist nicht mehr ganz ausgebildet. Dieser Effekt tritt begreiflicherweise um so stärker hervor, je größer die Zahl der eintretenden α-Strahlen ist. Gar nicht zur Ausbildung gelangen die Bahnen nur, wenn die α-Strahlen nach dem Ende der Expansion eintreten.

Meitner.

Tabelle 2. $N = 380$. $\varrho = 0{,}0160$. $R_0 = 8{,}66$ cm.

R	$N(R)$ berechnet	$N(R)$ beobachtet	R	$N(R)$ berechnet	$N(R)$ beobachtet
8,28	378,6	379,0	8,58	187,2	192,5
8,34	373,5	373,4	8,64	109,8	117,1
8,40	358,2	357,2	8,70	51,4	58,2
8,46	323,7	323,8	8,78	12,5	15,8
8,52	264,6	267	8,86	1,8	2,5

nannten maximalen und darüber hinaus liegt. Auch in der Tabelle 1 zeigen sich diese Abweichungen. Es ist auch durchaus verständlich, daß man sie nicht durch Anbringung der Dichtekorrektur beseitigen kann.

Aus der Bohrschen Theorie haben Meitner und Freitag den Streukoeffizienten für Argon zu $\varrho = 0{,}0119$ berechnet und aus den eigenen Messungen $\varrho = 0{,}0121$ erschlossen.

Der hier als der beste angegeben Wert von 0,0130 stimmt mit dem theoretischen noch immer so gut überein, wie das nach der Versuchsmethodik und den Grundlagen der Berechnung überhaupt zu erwarten ist.

4. Vergleich mit den Messungen in Stickstoff. Genau ebenso wurde für Stickstoff die entsprechende Berechnung nach Ausschluß des in der Einleitung erwähnten Versehens beim Dichteintervall Δp durchgeführt. Als beste Werte ergeben sich

$$R_0 = 8{,}66 \text{ cm (schon bezogen auf 760 mm Druck).}$$
$$\varrho = 0{,}0160.$$

Die Übereinstimmung zeigt die Tabelle 2.

Als Gesamtzahl der Teilchen ist aus einer ausgeglichenen Kurve 380 angenommen, während 384 Teilchen sichtbar geworden sind.

Aus der Bohrschen Theorie ergibt sich $\varrho = 0{,}0111$, während Meitner und Freitag aus ihren Messungen den Wert 0,0122 erhalten hatten. Der letztere Wert war durch das erwähnte Versehen beeinflußt und kommt daher nicht weiter in Betracht. Die Abweichung des hier erhaltenen Wertes von dem nach Bohr berechneten ist recht erheblich, das Verhältnis ist 1,44 : 1. Auf mögliche Erklärungsgründe kommen wir später zurück.

5. Sauerstoff. Für den Sauerstoff wurden die Rechnungen nicht mehr durchgeführt. Die Abschätzung unter Heranziehung der bei den anderen Rechnungen gemachten Erfahrungen ergab für Sauerstoff einen

ϱ-Wert, der eine noch stärkere Abweichung vom Bohrschen Werte aufwies, als sie sich für Stickstoff ergeben hatte. Der Bohrsche Wert wäre — wieder unter Zugrundelegung des experimentell bestimmten Bremsvermögens — gleich 0,00982, während die Versuche auf einen Wert von etwa 0,017 hinweisen.

Der Gang der Abweichungen beim Vergleich von Argon, Stickstoff und Sauerstoff ist auffallend und weist vielleicht in die Richtung, in der eine Erklärung zu suchen wäre. Er geht nämlich parallel mit der Elektronenaffinität der Gase. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Stärke der Wasserhautbildung auf der radioaktiven Strahlenquelle einen wesentlichen Einfluß ausübt.

In einem Gas ohne Elektronenaffinität wie Argon, oder auch noch Stickstoff, wird nämlich der Wasserdampf im wesentlichen negativ geladen sein, während in anderen Gasen, wie etwa Sauerstoff, sowohl positiv wie negativ geladene Wasserdampfmoleküle vorhanden sein werden. Die Strahlenquelle war nun stets auf etwa 1000 Volt negativ aufgeladen. Infolgedessen wurden in Argon die negativen Wasserdampfmoleküle in der Nähe der Strahlenquelle durch das elektrische Feld weggeblasen. Auch in Stickstoff muß dieser Effekt, wenn auch weniger stark, wirksam gewesen sein. In Sauerstoff dagegen wurden die zahlreichen positiven Wasserdampfmoleküle gegen die Strahlungsquelle gezogen. So versteht man, daß die Wasserhaut auf dem Präparat im Falle des Sauerstoffs stärker als im Falle des Stickstoffs war und erst recht stärker als im Falle des Argons. Jede unregelmäßige Wasserhaut muß aber den gemessenen ϱ-Wert vergrößern.

Meitner und Freitag hatten einen in ihrer Arbeit nicht erwähnten, aber in der demnächst erscheinenden Dissertation von Freitag beschriebenen Versuch ausgeführt, der geeignet scheint, die obige Auffassung zu stützen.

Da der störende Einfluß einer Wasserhaut natürlich erkannt worden war, war nämlich versucht worden, ob ihre Bildung etwa durch Änderung des Richtungssinnes des an dem Präparat angelegten elektrischen Feldes beeinflußt werden könnte. Dabei zeigte sich, daß in den elektronegativen Gasen, wie Sauerstoff und Kohlensäure, die nach mehreren Stunden sichtbare Tröpfchenbildung bei Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes in ihrer Geschwindigkeit nicht beeinflußt wurde. Dagegen ergab sich ein deutlicher Einfluß in Stickstoff und noch viel stärker ausgeprägt in Argon, in dem Sinne, daß bei positiver Aufladung des Präparats eine erheblich schnellere Tröpfchenbildung auftrat, weshalb auch die negative

Aufladung des Präparats gewählt worden war. Man darf danach die Vermutung aussprechen, daß für Stickstoff und Sauerstoff noch nicht die richtigen Werte von ϱ ermittelt worden sind. Es sollen die Versuche unter besseren Bedingungen wiederholt werden.

Zusammenfassung.

1. Unter vereinfachenden Annahmen wird die Abhängigkeit der Gasdichte von der Expansionsbewegung des Kolbens einer Wilsonkammer und der Einfluß ihrer Schwankungen auf die Reichweitekurve erörtert und für Argon und Stickstoff zahlenmäßig ausgewertet.

2. Es ergibt sich als mittlere Reichweite der α-Strahlen von ThC + C' in Argon (wasser-gesättigt) unter Normalbedingungen 9,392 cm und als Streukoeffizient $\varrho = 0{,}013$ gegenüber dem Bohrschen Werte von $\varrho = 0{,}0119$. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenze. Innerhalb derselben Grenzen liegt auch der Wert 0,0121 von Meitner und Freitag, so daß die in ihrer Arbeit angewendete ungenauere Dichtekorrektur keinen erheblichen Fehler bedingt hat.

3. Für Stickstoff ergibt sich mit $R_0 = 8{,}66$ cm und einem ϱ-Wert $= 0{,}0160$ eine gute Darstellung der Beobachtungen. Dieser ϱ-Wert liegt schon merklich über dem Werte der Bohrschen Theorie, und noch erheblicher ist der Unterschied beim Sauerstoff. Es lassen sich Gründe dafür anführen, daß der ϱ-Wert bei diesen Gasen durch eine Wasserhaut wesentlich heraufgesetzt ist, so daß er sich zu diesem Vergleich nicht eignet.

Berlin und Berlin-Dahlem, Dezember 1926.

Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips.

Von **O. Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Nach einer kurzen Übersicht der Grundbegriffe der Wellenmechanik des Einelektronenproblems in § 1 werden in § 2 Ausdrücke aufgestellt, die als relativistische Verallgemeinerung der von Schrödinger gegebenen wellenmechanischen Ausdrücke für elektrische Dichte und Stromvektor gelten können. Hiervon ausgehend, wird in § 3 die korrespondenzmäßige Verwertung der Maxwell-Lorentzschen Theorie für die Quantentheorie diskutiert und in § 4 an einigen einfachen Beispielen erläutert. In § 5 und 6 werden als weitere Beispiele der Betrachtungsweise die Theorie der Störungen eines Atoms durch äußere Kräfte und der Comptoneffekt diskutiert. Schließlich werden in § 7 einige Bemerkungen zur fünfdimensionalen Wellenmechanik mitgeteilt.

Einleitung. Die wohlbekannten Schwierigkeiten, die der Anwendung der klassischen Theorien für die Beschreibung der Atomvorgänge im Wege stehen, haben unter dem Einfluß der Quantentheorie zu einer Revision unserer mechanischen Vorstellungen geführt, bei der die bekannte, der Hamiltonschen Theorie zugrunde liegende Analogie zwischen der Punktmechanik und der Wellentheorie herangezogen wurde. Den ersten Schritt in diese Richtung verdanken wir de Broglie, der die Bewegung eines Teilchens mit der Ausbreitung von Wellen in einem dispergierenden Medium verglichen hat, und so zu einer geometrischen Deutung der Quantenbedingungen für die Periodizitätssysteme gelangt ist. Auf diesem Wege ist es dann Schrödinger gelungen, eine allgemeine Wellenmechanik zu entwickeln. Durch die vielen bedeutenden Resultate dieser Theorie wurde die Hoffnung wachgerufen, daß es mit ihrer Hilfe gelingen würde, den in den Postulaten der Bohrschen Theorie des Atombaues formulierten, für die Quantentheorie charakteristischen Diskontinuitäten zu entgehen, und in dieser Weise eine wahre Kontinuumstheorie in Raum und Zeit zu schaffen. Doch stehen einer solchen Auffassung ungelöste Schwierigkeiten tiefliegender Art entgegen, und bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft dürfte eine adäquate Beschreibung der Erscheinungen wohl nur durch die von Bohr begründete korrespondenzmäßige Betrachtungsweise zu erzielen sein. Die Grundlage für eine derartige Verwertung der Wellentheorie wurde auch geschaffen durch den von Schrödinger aufgedeckten Zusammenhang zwischen der nichtrelativistischen Wellenmechanik und der Heisenbergschen Quantenmechanik. Unter Heranziehung einer Matrixdarstellung der mechanischen

Größen nach dem Vorgang von Heisenberg war es bekanntlich schon vor dem Entstehen der Schrödingerschen Theorie gelungen, eine rationelle korrespondenzmäßige Verwertung der Punktmechanik im Sinne der Bohrschen Grundpostulate zu erreichen. Die Möglichkeit, eine noch direktere Beziehung zwischen der Wellenmechanik und den Postulaten der Quantentheorie zu erzielen, wurde besonders von Born betont, in Verbindung mit seiner Behandlung der für die Atomtheorie so wichtigen Stoßerscheinungen.

Die folgende Behandlung der Strahlungserscheinungen geht von den Feldgleichungen der Maxwell-Lorentzschen Theorie aus und sucht die Wellenmechanik vom Standpunkt des Bohrschen Korrespondenzprinzips einfach zu verwerten. In dieser Weise gelangt man ungezwungen zu einer Beschreibung, die den Forderungen der speziellen Relativitätstheorie genügt. Die Darstellung schließt sich naturgemäß der relativistischen Verallgemeinerung der von Schrödinger aufgestellten Ausdrücke für elektrische Dichte und Stromvektor an. Hierbei beschränken wir uns auf das Einelektronproblem (vereinfacht durch Weglassung der Eigenrotation des Elektrons), wo es bis jetzt allein möglich war, eine dem Relativitätsprinzip genügende Theorie zu schaffen. Schon bei diesem Problem bereitet die Relativitätsforderung der Matrixtheorie eigentümliche Schwierigkeiten, die im Wesen der Sache zu liegen scheinen. Hier sei jedoch an die interessante Behandlung des Comptoneffekts erinnert, die Dirac gegeben hat mit Hilfe seiner symbolischen Darstellung der Matrixmechanik.

Wie der Verfasser bald zu zeigen hofft, läßt sich die Theorie im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie erweitern. Hierbei bekommt man eine korrespondenzmäßige Darstellung der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen als einen unmittelbaren Ausdruck für die Erhaltung von Energie und Impuls, welche eben die notwendige Bedingung für die Verknüpfung der Wellenmechanik mit den Einsteinschen Feldgleichungen bildet. In diesem Zusammenhang soll auch näher auf die fünfdimensionale Wellenmechanik, über die im letzten Paragraphen dieser Mitteilung einige Bemerkungen folgen, eingegangen werden, die sich einer Darstellung der allgemeinen Relativitätstheorie anschließt, wie sie schon Kaluza versucht hat. Diese Form der Wellentheorie geht von der Bestrebung aus, trotz dem befremdenden Zug der Einführung einer neuen Dimension eine Beschreibungsweise zu erreichen, die den klassischen Theorien näher entspricht als die jetzige korrespondenzmäßige Darstellung, die bei einer raumzeitlichen Beschreibung der Erscheinungen unumgänglich zu sein scheint.

Die folgende Schrift verdankt ihre Entstehung ganz wesentlich dem lebhaften freundlichen Interesse, das Prof. N. Bohr seit Jahren dem Verfasser entgegengebracht hat. Nicht nur hat er mir den unschätzbaren Vorteil verschafft, zu dem um ihn arbeitenden Kreis zu gehören, sondern er hat in der tatkräftigsten Weise durch Ratschläge und Kritik an dieser Arbeit teilgenommen, wodurch besonders das Verhältnis der Wellenmechanik zu den Postulaten der Quantentheorie mir wesentlich klarer wurde. Auf diese Frage hofft Professor Bohr bald in Zusammenhang mit einer allgemeinen Diskussion der Fragen der Quantentheorie zurückzukommen. An dieser Stelle möchte ich auch der eingehenden Diskussionen über allgemeine und spezielle Probleme der Wellenmechanik mit Prof. H. A. Lorentz, Prof. P. Ehrenfest und anderen holländischen Physikern gedenken, die eine freundliche Einladung nach Leiden durch die H. A. Lorentzstiftung ermöglicht hat.

§ 1. Grundzüge der Wellenmechanik. Betrachten wir die Bewegung eines Elektrons in einem elektromagnetischen Felde nach der Mechanik der speziellen Relativitätstheorie. Die Ladung des Elektrons sei $-\varepsilon$, seine Ruhemasse μ, seine Lage sei durch rechtwinklige Koordinaten (x, y, z) definiert, und die Zeit (t) sei mit einer im betreffenden Koordinatensystem ruhenden Uhr gemessen. Das elektromagnetische Feld beschreiben wir durch das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ und das skalare Potential V, denen wir, wie üblich, die Bedingung auferlegen:

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t} = 0, \tag{1}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

Als ein Ausdruck für die Bewegung des Elektrons kann die folgende Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für die Wirkungsfunktion S betrachtet werden:

$$\frac{1}{2\mu}\left\{\left(\operatorname{grad} S + \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial S}{\partial t} - \varepsilon V\right)^2\right\} + \frac{1}{2}\mu c^2 = 0. \tag{2}$$

Zu dieser Gleichung, die, nach der Hamiltonschen Theorie, der Differentialgleichung für die Wellenfläche in der Optik entspricht, gehören gewisse „Strahlengleichungen", welche eben die relativistischen Bewegungsgleichungen des Elektrons darstellen. Diese Gleichungen lassen sich folgendermaßen in kanonischer Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_x}, & \frac{dy}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_y}, & \frac{dz}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_z}, & \frac{dt}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_t}, \\ \frac{dp_x}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial x}, & \frac{dp_y}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial y}, & \frac{dp_z}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial z}, & \frac{dp_t}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{dt}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

mit
$$H = \frac{1}{2\mu}\left\{\left(p_x + \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}_x\right)^2 + \left(p_y + \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}_y\right)^2 + \left(p_z + \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}_z\right)^2 - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{c^2}(p_t - \varepsilon V)^2\right\} + \frac{1}{2}\mu c^2. \tag{4}$$

Aus (4) und (3) folgt

$$p_x = \mu\frac{dx}{d\tau} - \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}_x, \quad p_y = \mu\frac{dy}{d\tau} - \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}_y,$$
$$p_z = \mu\frac{dz}{dt} - \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}_z, \quad p_t = -\mu c^2\frac{dt}{d\tau} + \varepsilon V. \tag{5}$$

Wir können folglich für H schreiben:

$$H = \frac{\mu}{2}\left\{\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\tau}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{dt}{d\tau}\right)^2\right\} + \frac{1}{2}\mu c^2,$$

so daß die aus (2) folgende Beziehung

$$H = 0$$

erfüllt ist, wenn wir $d\tau$ gleich der zum Elektron gehörigen Eigenzeit setzen, also

$$d\tau = \sqrt{dt^2 - \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{c^2}}. \tag{6}$$

Dann sind die Größen p_x, p_y, p_z gerade die Momente, die in das für die Quantentheorie so wichtige Phasenintegral

$$\int (p_x\,dx + p_y\,dy + p_z\,dz)$$

eingehen, während $-p_t$ ein Maß der Energie des Elektrons ist (Ruheenergie μc^2).

Die gewöhnliche Quantentheorie der Periodizitätssysteme ergibt sich nun, wenn wir im Falle eines statischen Kraftfelds für die stationären Zustände solche Lösungen der Gleichung (2) aufsuchen, bei denen $e^{\frac{2\pi i}{h}S}$, wo h die Plancksche Konstante bezeichnet, eine eindeutige Funktion der Lage im Raume ist. L. de Broglie[1]) folgend, erblicken wir in der letzten Bedingung, die den gewöhnlichen Quantenbedingungen äquivalent ist, eine Interferenzbeziehung, wie sie bei der Bestimmung von Eigenschwingungen vorkommt, wodurch die Quantenzahlen die Bedeutung von Knotenzahlen erhalten, und die Quantenbedingungen organisch mit den Bewegungsgesetzen verknüpft werden. Ferner bringen wir die bekannten Schwierigkeiten der gewöhnlichen Quantentheorie der Periodizitätssysteme, die auf Abweichungen von der gewöhnlichen Mechanik hindeuten, nach Schrödinger[2]) mit dem Umstand in Verbindung, daß auch in der Optik die eben genannte Methode zur Berechnung von Eigenschwingungen nur

[1]) L. de Broglie, Ann. d. physique (10) **3**, 22 1925 (Thèse 1924).
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Physik **79**, 361, 489, 734; **80**, 437; **81**, 109, 1926.

dann zu annähernd richtigen Resultaten führt, wenn die Krümmung der Lichtstrahlen auf einer Wellenlänge gering ist (hohe Quantenzahlen) und im allgemeinen Falle durch die Betrachtung der linearen Wellengleichung zweiter Ordnung ersetzt werden muß. Dementsprechend ersetzen wir die Gleichung zweiten Grades erster Ordnung (2) durch die folgende lineare Gleichung zweiter Ordnung:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\Box\varphi + 2\frac{h}{2\pi i}\frac{\varepsilon}{c}\left[(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\varphi) + \frac{V}{c}\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right] + \\ + \left[\mu^2c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - V^2)\right]\varphi = 0, \tag{7}$$

wo φ eine Orts- und Zeitfunktion bedeutet, die $e^{\frac{2\pi i}{h}S}$ entspricht, und wo

$$\Box = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}$$

den d'Alembertschen Wellenoperator bezeichnet[1]).

Durch den Ansatz

$$\varphi = e^{\frac{2\pi i}{h}S} \tag{8}$$

erhalten wir aus (7)

$$\left(\mathrm{grad}\,S + \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial S}{\partial t} - \varepsilon V\right)^2 + \mu^2c^2 + \frac{h}{2\pi i}\Box S = 0. \tag{9}$$

Für $h = 0$ ergibt sich also in der Tat, dem Übergang von der Wellenoptik zur geometrischen Optik entsprechend, die Hamilton-Jacobische Gleichung (2).

Die Gleichung (7), die von verschiedenen Seiten gegeben wurde, repräsentiert die direkte relativistische Verallgemeinerung der Schrödingerschen Wellengleichung für das Einelektronenproblem. Für den Vergleich mit Schrödingers Resultaten soll hier darauf hingewiesen werden, daß seine nicht-relativistische Gleichung aus (7) erhalten wird durch den Ansatz

$$\varphi = \xi e^{-\frac{2\pi i}{h}\mu c^2 t}, \tag{10}$$

wenn wir annehmen, daß $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\xi}{\partial t}$, $\varepsilon V\xi$ und $\varepsilon|\mathfrak{A}|\xi$ als unendlich klein von der ersten Größenordnung im Vergleich mit $\mu c^2\xi$ behandelt werden können. Es folgt dann

$$\Delta\xi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left\{\varepsilon V - \frac{h}{2\pi i}\left[\frac{\varepsilon}{\mu c}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}) + \frac{\partial}{\partial t}\right]\right\}\xi = 0 \tag{11}$$

in Übereinstimmung mit der von Schrödinger gegebenen Gleichung.

[1]) Ebenso wie die Hamilton-Jacobische Gleichung (2) ergibt diese Gleichung eine Klasse von Lösungen, bei denen die Energie negativ ausfällt, und die in keiner direkten Beziehung zu der Bewegung des Elektrons stehen. Diese werden wir naturgemäß von der Betrachtung ausschließen.

Betrachten wir nun als Erläuterung der Gleichung (7) den Fall eines in einem bestimmten Koordinatensystem statischen Kraftfeldes. Wir können dann für φ ansetzen

$$\varphi = \Phi e^{2\pi i T t}, \tag{12}$$

wo Φ nicht mehr von der Zeit abhängt und T eine Konstante bezeichnet. Es ergibt sich so

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\Delta\Phi + 2\frac{h}{2\pi i}\frac{\varepsilon}{c}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\Phi) + \left[\mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2}\mathfrak{A}^2 - \right.$$
$$\left. -\frac{1}{c^2}(hT - \varepsilon V)^2\right]\Phi = 0. \tag{13}$$

Aus dem Vorhergehenden sehen wir, daß ein natürlicher Anschluß an die gewöhnlichen Quantenbedingungen für die Periodizitätssysteme erreicht wird, wenn wir die zu dieser Gleichung gehörigen Eigenschwingungen als Repräsentanten der stationären Zustände des Atoms betrachten. Der Ersatz der Quantenbedingungen durch das zur Gleichung (11) gehörige Eigenwertproblem führt nun sofort den Vorteil mit sich, daß das fragliche Problem im allgemeinen bestimmte diskrete Lösungen hat, so daß die fundamentale Schwierigkeit gehoben ist, die in der gewöhnlichen Theorie der stationären Zustände durch die Ausnahmestellung der Periodizitätssysteme in der gewöhnlichen Mechanik verursacht war.

An der Grenze, wo die gewöhnliche Relativitätsmechanik gilt, geht, wie aus (8) folgt, hT in die Größe p_t über, welche die mit negativem Zeichen genommene Energie mißt. Nach der Bohrschen Frequenzbedingung werden wir folglich erwarten, daß die zugehörigen Eigenwerte T die Spektralterme repräsentieren. Die Frequenzbedingung selbst steht jedoch der bisherigen Darstellung ebenso fremd gegenüber wie der auf dem Phasenintegral begründeten Darstellung der gewöhnlichen Quantentheorie. Hier stoßen wir gerade auf den Ausgangspunkt des Bohrschen Korrespondenzprinzips und, wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, ist es in der Tat möglich, in Anschluß an die von Schrödinger entdeckte wellenmechanische Deutung der Frequenzbedingung zu einer sinngemäßen Zuordnung der quantentheoretischen Postulate zu den Forderungen der klassischen Elektrodynamik zu gelangen, wie sie dem Geist des Korrespondenzprinzips entspricht.

Wenn die in (7) eingehenden Kraftfelder sich mit der Zeit verändern, so läßt sich diese Gleichung im Gegensatz zu der Hamilton-Jacobischen Gleichung (2) immer noch für die korrespondenzmäßige Lösung des Quantenproblems verwenden. Dies hängt nahe mit der

Linearität dieser Gleichung zusammen, wodurch ihre Lösungen Eigenschaften aufweisen, die den den Übergängen zwischen stationären Zuständen zugeordneten „virtuellen" Oszillatoren entsprechen. Hierdurch wird — wie in der Heisenbergschen Theorie — die Brücke geschlagen zwischen der Theorie der Periodizitätssysteme und der korrespondenzmäßigen Dispersionstheorie, wie sie von Ladenburg und Kramers entwickelt worden ist.

§ 2. Wellenmechanische Ausdrücke für elektrische Dichte und Stromvektor. In der Lorentzschen Elektronentheorie wird das elektromagnetische Feld bekanntlich in der folgenden Weise durch die elektrische Dichte ϱ und den (elektrostatisch gemessenen) Stromvektor $\mathfrak{Z}$ bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{div}\mathfrak{E} &= 4\pi\varrho, \\ \operatorname{rot}\mathfrak{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c}\mathfrak{Z}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Hier bezeichnet $\mathfrak{E}$ den elektrischen und $\mathfrak{H}$ den magnetischen Feldvektor. Zwischen den Größen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ einerseits, V und $\mathfrak{A}$ andererseits bestehen folgende, dem zweiten Paar der Maxwellschen Gleichungen entsprechende Beziehungen

$$\mathfrak{E} = -\left(\operatorname{grad} V + \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}\right), \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}. \tag{15}$$

Aus (14) folgt in wohlbekannter Weise der Satz von der Erhaltung der Elektrizität, nämlich

$$\operatorname{div}\mathfrak{Z} + \frac{\partial\varrho}{\partial t} = 0. \tag{16}$$

Wenn wir nun Gleichungen von der Form (14) mit Hilfe der Wellenmechanik korrespondenzmäßig verwerten wollen, ist es vor allem notwendig, aus den Lösungen der Wellengleichung Ausdrücke zu bilden, welche die Beziehung (16) erfüllen.

In nahem Anschluß an Überlegungen, die Schrödinger vor kurzem mitgeteilt hat, betrachten wir zu diesem Zwecke die Gleichung (7). Da $i = \sqrt{-1}$ in dieser Gleichung explizite vorkommt, besteht noch die folgende mit ihr gleichwertige Gleichung, wo i gegen $-i$ vertauscht ist:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\Box\psi - 2\frac{h}{2\pi i}\frac{\varepsilon}{c}\left[(\mathfrak{A}\operatorname{grad}\psi) + \frac{V}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right] + \\ + \left[\mu^2c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - V^2)\right]\psi = 0, \tag{7a}$$

wo ψ eine Orts- und Zeitfunktion bezeichnet, die speziell zu der Funktion φ in (7) konjugiert komplex sein kann. Wie die Schrö-

dingersche Gleichung (11) aus (7) folgte, bekommen wir aus (7a) durch den Ansatz

$$\psi = \eta e^{\frac{2\pi i}{h}\mu c^2 t} \tag{10a}$$

die folgende Gleichung:

$$\Delta\eta + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left\{\varepsilon V + \frac{h}{2\pi i}\left[\frac{\varepsilon}{\mu c}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}) + \frac{\partial}{\partial t}\right]\right\}\eta = 0. \tag{11a}$$

Ebenso ergibt der Ansatz

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h}S}, \tag{8a}$$

wenn wir $h = 0$ setzen, die Hamilton-Jacobische Gleichung (2) für die Funktion S. In Analogie zu (12) kann man schließlich im Falle eines statischen Kraftfeldes setzen

$$\psi = \psi_r e^{-2\pi i T t}, \tag{12a}$$

wodurch für ψ_r die Gleichung folgt

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\Delta\psi_r - 2\frac{h}{2\pi i}\frac{\varepsilon}{c}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\psi_r) + \left[\mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2}\mathfrak{A}^2 - \frac{1}{c^2}(hT - \varepsilon V)^2\right]\psi = 0, \tag{13a}$$

welche sich von der Gleichung (13) nur durch das Vorzeichen von i unterscheidet.

Wir multiplizieren nun die Gleichung (7) mit ψ und die Gleichung (7a) mit φ und subtrahieren. Nach einer einfachen Rechnung, wobei von der Bedingung (1) Gebrauch gemacht wird, ergibt sich

$$\mathrm{div}\left\{\frac{h}{2\pi i}(\psi\,\mathrm{grad}\,\varphi - \varphi\,\mathrm{grad}\,\psi) + 2\frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}\varphi\psi\right\} + \frac{\partial}{\partial t}\left\{-\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c^2}\left(\psi\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \varphi\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) + \frac{2\varepsilon}{c^2}V\varphi\psi\right\} = 0. \tag{17}$$

In (17) haben wir also tatsächlich eine Gleichung von der Form der Kontinuitätsgleichung (16) vor uns. Indem wir die Ausdrücke in den Klammern aus später ersichtlichen Gründen mit $-\frac{\varepsilon}{2\mu}$ multiplizieren, wollen wir setzen

$$\varrho = -\frac{\varepsilon}{2\mu c^2}\left\{-\frac{h}{2\pi i}\left(\psi\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \varphi\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) + 2\varepsilon V\varphi\psi\right\}, \tag{18}$$

$$\mathfrak{J} = -\frac{\varepsilon}{2\mu}\left\{\frac{h}{2\pi i}(\psi\,\mathrm{grad}\,\varphi - \varphi\,\mathrm{grad}\,\psi) + 2\frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}\varphi\psi\right\}.$$

Wenn wir in diesen Ausdrücken mit Hilfe von (10) und (10a) die Relativität vernachlässigen, und außerdem das Magnetfeld als so schwach

betrachten, daß das mit $\mathfrak{A}$ proportionale Glied in $\mathfrak{J}$ weggelassen werden kann, so kommen wir eben zu den von Schrödinger gegebenen Ausdrücken für elektrische Dichte und Stromvektor, nämlich

$$\varrho = -\varepsilon\xi\eta$$
$$\mathfrak{J} = -\frac{\varepsilon}{2\mu}\left\{\frac{h}{2\pi i}(\eta \operatorname{grad}\xi - \xi \operatorname{grad}\eta)\right\}. \tag{19}$$

Zur Veranschaulichung der Ausdrücke (18) wollen wir zur Grenze $h = 0$ übergehen. Wir setzen dazu die Ausdrücke (8) und (8a) für φ und ψ in (18) ein, wodurch sich ergibt:

$$\left.\begin{aligned}\varrho &= \frac{\varepsilon}{\mu c^2}\left(\frac{\partial S}{\partial t} - \varepsilon V\right),\\ \mathfrak{J} &= -\frac{\varepsilon}{\mu}\left(\operatorname{grad} S + \frac{\varepsilon}{c}\mathfrak{A}\right).\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Mit Hilfe der „Strahlengleichungen“ (3) wollen wir ferner in (20) die Differentialquotienten von S durch die Komponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ der „Strahlengeschwindigkeit“ $\mathfrak{v}$ ausdrücken, wodurch sich ergibt:

$$\left.\begin{aligned}\varrho &= -\frac{\varepsilon}{\sqrt{1-\mathfrak{v}^2/c^2}},\\ \mathfrak{J} &= -\frac{\varepsilon\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\mathfrak{v}^2/c^2}}.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die äußere Ähnlichkeit dieser Ausdrücke mit den entsprechenden Formeln der klassischen Elektronentheorie mag dazu beitragen, das bei dem ersten Anblick befremdende explizite Auftreten der Potentiale in (18) zu beleuchten. Es muß jedoch betont werden, daß der hier betrachtete Grenzübergang als rein formal anzusehen ist und keine Antwort gibt auf die tiefere Frage, wie man von den Eigenschaften des wellenmechanischen Elektronenmodells kontinuierlich zu den Ergebnissen der klassischen Elektronentheorie gelangen kann. Hier hat Schrödinger versucht, einen Zusammenhang zu finden, indem er ein Teilchen mit einem „Wellenpaket“ verglichen hat. Doch ist es in dieser Weise bekanntlich nicht möglich gewesen, ein Zusammenhalten des Elektrons zu erreichen. Es scheint, als ob die Verbindung hier eben durch das Korrespondenzprinzip dargeboten wird, was um so natürlicher vorkommt, wenn man die Existenz der Teilchen selbst als ein Quantenproblem zu betrachten versucht[1]).

[1]) Vgl. O. Klein, Nature **118**, 516, 1926.

Ehe wir zu einer Diskussion der Anwendungen der Beziehungen (18) übergehen, wollen wir durch Multiplikation der Gleichung (16) mit einem Volumenelement dv und Integration über das ganze Gebiet, worin ϱ und $\mathfrak{Z}$ existieren, unter der Annahme, daß der elektrische Strom an der Grenzfläche verschwindet, die folgende Hilfsgleichung ableiten:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \varrho\, dv = 0. \tag{22}$$

Überdies hat bekanntlich (16) zur Folge, daß das Integral $\int \varrho\, dv$ auch Lorentztransformationen gegenüber invariant ist.

§ 3. Korrespondenzmäßige Verwertung der Wellenmechanik im Fall eines statischen Kraftfeldes. Indem wir uns nun der Verwertung der Ausdrücke (18) für die Quantentheorie zuwenden, wollen wir zuerst den Fall eines statischen Kraftfeldes betrachten und wollen dabei annehmen, daß es sich um ein nichtentartetes System handelt, was ja keine wesentliche Einschränkung der Betrachtungen bedeutet. Die allgemeinen Lösungen der Gleichungen (7) und (7a) sind in diesem Falle lineare Kombinationen der zu den einzelnen Eigenschwingungen gehörigen Lösungen, so daß wir nach (12) und (12a) setzen können

$$\varphi = \sum_n \Phi_n e^{2\pi i T_n t}, \quad \psi = \sum_n \Psi_n e^{-2\pi i T_n t}, \tag{23}$$

wo Φ_n und Ψ_n ein Paar Eigenfunktionen der Gleichungen (13) und (13a) bezeichnen, und wo alle T_n verschieden sind. Mit Hilfe dieser Ausdrücke nehmen die Größen ϱ und $\mathfrak{Z}$ folgende Gestalt an:

$$\varrho = \sum_n \sum_m \varrho_{n\,m}, \tag{24}$$

$$\mathfrak{Z} = \sum_n \sum_m \mathfrak{Z}_{n\,m},$$

wo

$$\varrho_{n\,m} = -\frac{\varepsilon}{\mu c^2}\left[-\frac{h\,(T_n + T_m)}{2} + \varepsilon\, V\right]\Phi_n \Psi_m e^{2\pi i (T_n - T_m)t},$$

$$\mathfrak{Z}_{n\,m} = -\frac{\varepsilon}{2\mu}\left\{\frac{h}{2\pi i}(\Psi_m \operatorname{grad} \Phi_n - \Phi_n \operatorname{grad} \Psi_m) + \right.$$

$$\left. + 2\frac{\varepsilon}{c}\Phi_n \Psi_m\right\} e^{2\pi i (T_n - T_m)t}. \tag{25}$$

Wenn wir das elektromagnetische Feld betrachten, welches nach den Feldgleichungen (14) zu den Ausdrücken (24) gehört, so zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit mit den äußeren Wirkungen eines Atoms, wie sie den Postulaten der Bohrschen Theorie entsprechen, wodurch die

Repräsentation der stationären Zustände durch Eigenschwingungen wesentlich an Inhalt gewinnt. Wie wir sehen, besteht das fragliche Feld teils aus statischen Gliedern, die je zu einer einzigen Eigenschwingung gehören, teils aus rein harmonischen Schwingungen, die den Paaren von zwei verschiedenen Eigenschwingungen angehören. Die zu dem Zahlenpaar n, m gehörige Frequenz ist hierbei gegeben durch

$$\nu = |T_n - T_m|, \tag{26}$$

so daß das ganze Spektrum dem Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzip genügt. Gleichzeitig ist auch die Bohrsche Frequenzbedingung erfüllt, denn, wie wir gesehen haben, führt die wellenmechanische Betrachtungsweise zu der folgenden Beziehung zwischen der Energie E des Atoms und der Größe T:

$$E = -hT. \tag{27}$$

Eben diese bedeutungsvolle Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Wellenmechanik und den Forderungen der Quantentheorie hat Schrödinger als Stütze betrachtet für sein Programm einer rein wellenmechanischen Theorie der Atomvorgänge, in der die Postulate der Quantentheorie nicht mehr explizite auftreten, während sie in der auf die klassische Mechanik begründeten Theorie der Periodizitätssysteme schon für die Erklärung des Kombinationsprinzips erforderlich sind. Indessen hat uns die Wellenmechanik nicht über die fundamentalen Schwierigkeiten hinweggeholfen, wie sie u. a. bei der Anregung der Spektren zum Vorschein kommen, und die in den Postulaten ihren Ausdruck finden. Dagegen erlauben die wellenmechanischen Ausdrücke für ϱ und $\mathfrak{J}$ eine quantitative Formulierung der Korrespondenz zwischen den Forderungen der Elektrodynamik und der auf die Bohrschen Postulate begründeten Beschreibung der Atomvorgänge; einer Korrespondenz, zu deren Erkenntnis die klassische Elektronentheorie wohl verhelfen konnte, für die sie jedoch nur einen asymptotisch quantitativen Ausdruck zu geben gestattet[1]).

Die Korrespondenz verfolgend, ordnen wir die Glieder in den wellenmechanischen Ausdrücken (24) für Dichte und Stromvektor in der folgenden Weise:

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \sum_n \varrho_n, \quad \varrho_n = \varrho_{nn} + \sum_m^{E_m < E_n} (\varrho_{mn} + \varrho_{nm}), \\ \mathfrak{J} &= \sum_n \mathfrak{J}_n, \quad \mathfrak{J}_n = \mathfrak{J}_{nn} + \sum_m^{E_m < E_n} (\mathfrak{J}_{mn} + \mathfrak{J}_{nm}), \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

[1]) Siehe N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig 1923.

wo die Summation in den Ausdrücken für ϱ_n und $\mathfrak{Z}_n$ über alle diejenigen Eigenschwingungen zu erstrecken ist, bei denen $E_m < E_n$ ist. Wir sehen erstens, daß die Größen ϱ und $\mathfrak{Z}$ nur dann reell werden, wenn jedes Ψ_n — bis auf einen für alle n gemeinsamen Faktor, den wir aus Symmetriegründen naturgemäß gleich Eins setzen — zu dem entsprechenden Φ_n konjugiert komplex angenommen wird. Unter dieser Annahme werden die Größen $(\varrho_{nm} + \varrho_{mn})$ und $(\mathfrak{Z}_{nm} + \mathfrak{Z}_{mn})$ einzeln reell. Betrachten wir nun die Größen ϱ_n und $\mathfrak{Z}_n$, so sehen wir, daß in denselben eben alle diejenigen Strahlungsfrequenzen repräsentiert sind, die nach den Postulaten der Quantentheorie zu spontanen Übergängen von demjenigen stationären Zustand gehören, dessen Energie gleich E_n ist.

Wir werden also versuchen, die von einem Atom in einem stationären Zustand ausgehenden elektromagnetischen Wirkungen mit Hilfe der Größen ϱ_n und $\mathfrak{Z}_n$ zu beschreiben. Zu diesem Zwecke müssen wir erstens verlangen, daß die zu der Dichte ϱ_n gehörende Gesamtladung gleich der Ladung $-\varepsilon$ des Elektrons ist. Daß eine solche Forderung möglich ist, liegt nun daran, daß nach der Kontinuitätsgleichung (16), die für jedes Paar von Größen ϱ_{nm} und $\mathfrak{Z}_{nm}$ für sich erfüllt ist, die Gesamtladung von der Zeit unabhängig ist. Aus (22) folgt einfach, wenn n und m verschieden sind,

$$\int \varrho_{nm}\, dv = 0,$$

eine Beziehung, die unter Vernachlässigung der Relativität in die wohlbekannte Orthogonalitätsbeziehung für die Eigenfunktionen übergeht. In der Tat folgt auf Grund von (10) und (10a)

$$\int \xi_n \eta_m\, dv = 0. \tag{29}$$

Nach (28) haben wir also

$$\int \varrho_n\, dv = \int \varrho_{nn}\, dv,$$

so daß die Festlegung der Gesamtladung nach (25) zu folgender Beziehung führt:

$$-\frac{1}{\mu c^2} \int (h T_n - \varepsilon V)\, \Phi_n \Psi_n\, dv = 1, \tag{30}$$

wodurch jede Eigenfunktion in bestimmter Weise normiert wird. Durch Vernachlässigung der Relativität folgt hieraus

$$\int \xi_n \eta_n\, dv = 1 \tag{31}$$

in Übereinstimmung mit der Normierungsbedingung, die Schrödinger den Eigenfunktionen auferlegt hat, und die besonders für die Herstellung einer Verbindung zwischen der Wellenmechanik und der Matrixmechanik von Bedeutung ist. In der Tat bilden die Größen $\varrho_{n\,m}$, wenn die Relativität vernachlässigt wird und alle Eigenfunktionen in der besprochenen Weise normiert werden, die Elemente einer Matrix, durch welche die Darstellung der mechanischen Größen der Elektronenbewegung, wie sie der Heisenbergschen Theorie entspricht, einfach erfolgt.

Indem wir hier die Wellenmechanik in direkter Verbindung mit den elektromagnetischen Feldgleichungen zu verwerten suchen, werden wir annehmen, daß die den Größen ϱ_n und $\mathfrak{Z}_n$ entsprechenden elektromagnetischen Erscheinungen im Sinne des Bohrschen Korrespondenzprinzips einen quantitativen Ausdruck geben für die an die Anwesenheit eines Atoms in dem betreffenden stationären Zustand geknüpften beobachtbaren Wirkungen. Dabei sind die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für die spontanen Übergänge auf gewöhnliche Weise unter Annahme der Erhaltung der Energie zu ermitteln. Wir sehen, daß unsere Annahme dazu führt, die Gesamtausdrücke für ϱ und $\mathfrak{Z}$ der Gesamtheit der elektromagnetischen Erscheinungen zuzuordnen, die einer gedachten gleichzeitigen Anwesenheit von Elektronen angehören, die ohne irgend eine Wechselwirkung in demselben statischen Felde in solcher Weise gebunden sind, daß jeder mögliche stationäre Zustand durch ein Elektron repräsentiert wird. Eben durch diese Zuordnung haben wir einen Anschluß der wellenmechanischen Beschreibung an die quantentheoretischen Vorstellungen über die Wirkungsweise der einzelnen Atome erhalten. Insofern als diese Betrachtungen mit Summen aus harmonischen Schwingungsgliedern operieren, schließen sie sich der auf der klassischen Elektronentheorie basierten asymptotischen Darstellung des Korrespondenzprinzips an. Es ist jedoch zu bemerken, daß eben nach der Art der Wellentheorie die Verbindung in der Grenze, wo der relative Unterschied zwischen den stationären Zuständen verschwindet, wie schon erwähnt, sich nicht besonders einfach gestaltet. Vielmehr ist es eben die von Bohr betonte quantentheoretische Seite der Korrespondenz, die hier den Kern der Betrachtung bildet.

Die beschriebene korrespondenzmäßige Verwertung der Wellenmechanik erlaubt nicht nur den Forderungen der Relativitätstheorie zu genügen, die, wie erwähnt, der Matrixtheorie Schwierigkeiten bereitet, sondern die direkte Anknüpfung an die Feldgleichungen dürfte auch eine Vereinfachung bei der Behandlung des Strahlungsproblems darbieten.

Von seiten der Matrixmechanik ist dieses Problem besonders von Dirac[1]) in Angriff genommen worden, wobei es ihm gelungen ist, einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der von äußerer Strahlung induzierten Übergänge abzuleiten, der — unter Heranziehung der von Einstein gegebenen allgemeinen Relation — mit der oben beschriebenen Berechnung der Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für spontane Übergänge übereinstimmt. Es möchte in diesem Zusammenhang bemerkt werden, daß in Diracs Berechnung, wie in der Bornschen Stoßtheorie, die Wellengleichung in wesentlich anderer Weise als hier benutzt wird. Während in unserer Darstellung es in der Natur der Sache liegt, daß die Eigenschaften eines Elektrons immer mit normierten Eigenfunktionen in Verbindung gebracht werden, operieren die erwähnten Theorien mit willkürlichen Amplituden, deren Änderungen als Maß der Wahrscheinlichkeit der durch äußere Wirkungen hervorgerufenen Übergangsprozesse betrachtet werden.

Betrachten wir nun, etwas mehr ins einzelne gehend, die nach obigen Überlegungen zu erwartenden äußeren Wirkungen eines Atoms. Wenden wir uns hierbei zuerst dem zu einem einzelnen stationären Zustand gehörigen statischen Felde zu. Hier sind die in Betracht kommenden Größen ϱ und $\mathfrak{J}$ von der Zeit unabhängig, so daß wir nach der üblichen Methode die Feldgleichungen (14) durch die folgenden Ausdrücke lösen können:

$$\left.\begin{aligned} V &= \int \frac{\varrho\, dv}{r_{PQ}}, \\ \mathfrak{A} &= \frac{1}{c}\int \frac{\mathfrak{J}\, dv}{r_{PQ}}, \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

wo r_{PQ} die Entfernung vom Quellpunkt Q zum Aufpunkt P bezeichnet. Wir wollen nun annehmen, daß das Kraftfeld, worin sich das Elektron bewegt, wie es den wirklichen Atomen entspricht, im wesentlichen zentralsymmetrisch ist. Ferner wollen wir, den gewöhnlichen Versuchsbedingungen entsprechend, den Aufpunkt so weit vom Atom verlegen, daß die Ausdrücke (32) für die Potentiale merkliche Beiträge nur innerhalb Entfernungen vom Atommittelpunkt erhalten, die sehr klein sind im Vergleich mit dem Abstand r zum Aufpunkt.

Es sei nun $\mathfrak{n}$ ein Einheitsvektor, der die Richtung vom Atommittelpunkt zum Aufpunkt angibt, und $\mathfrak{r}$ sei der Radiusvektor vom Mittelpunkt

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

zum Quellpunkt. In Übereinstimmung mit dem eben Gesagten wollen wir die Größe $\frac{1}{r_{PQ}}$ durch den Näherungswert $\frac{1}{r} + \frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}{r^3}$ ersetzen, wodurch sich ergibt:

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{1}{r}\int \varrho\, dv + \frac{1}{r^2}\int (\mathfrak{n}_{\cdot}\mathfrak{r})\,\varrho\, dv, \\ \mathfrak{A} &= \frac{1}{cr}\int \varrho\, dv + \frac{1}{cr^2}\int (\mathfrak{n}\mathfrak{r})\,\mathfrak{J}\, dv. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Der Sinn der ersten dieser Formeln leuchtet unmittelbar ein. Das erste Glied gibt das Potential der Gesamtladung des Elektrons an, die eben gleich $-\varepsilon$ gesetzt wird, was, wie wir sahen, der Normierung der Eigenfunktionen entspricht. Das zweite Glied gibt das Potential des elektrischen Moments der Ladungsverteilung an. Der Vektor des elektrischen Moments $\mathfrak{D}$ ist hierbei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mathfrak{D} = \int \mathfrak{r}\,\varrho\, dv. \tag{34}$$

Dem Ausdruck für $\mathfrak{A}$ können wir durch eine einfache Umrechnung die folgende Gestalt geben:

$$\mathfrak{A} = \left[\frac{\mathfrak{n}}{2cr^2}\int [\mathfrak{J}\mathfrak{r}]\, dv\right]. \tag{35}$$

Dieser Ausdruck stellt nun das Vektorpotential eines Magnets dar, dessen magnetisches Moment durch den Vektor

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{2c}\int [\mathfrak{r}\mathfrak{J}]\, dv \tag{36}$$

gegeben ist. In der Tat kann der Ausdruck für den aus (35) folgenden Feldvektor

$$\mathfrak{H} = \text{rot}\ \mathfrak{A}$$

nach einer bekannten Rechenregel in den nachstehenden Ausdruck transformiert werden:

$$\mathfrak{H} = -\,\text{grad}\,\frac{(\mathfrak{n}\,.\,\mathfrak{B})}{r^2}.$$

Gehen wir nun zu der Betrachtung des Strahlungsfeldes über, das nach (25) einem Übergangsprozeß zugeordnet ist. Hier können wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \varrho_0\, e^{2\pi i\nu t}, \\ \mathfrak{J} &= \mathfrak{J}_0\, e^{2\pi i\nu t}, \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

wo ϱ_0 und $\mathfrak{J}_0$ von der Zeit unabhängig sind, und wo ν die zu dem Übergangsprozeß gehörige Frequenz bezeichnet. Im Anschluß an die klassische

Strahlungstheorie lösen wir die Feldgleichungen (14) durch retardierte Potentiale, wobei wir nur den mit $\frac{1}{r}$ proportionalen Teil des Feldes berücksichtigen. Es ergibt sich so

$$V = \frac{1}{r} e^{2\pi i \nu (t - r/c)} \int \varrho_0 e^{\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})} d\nu,$$

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{cr} e^{2\pi i \nu (t - r/c)} \int \mathfrak{J}_0 e^{\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})} d\nu. \tag{38}$$

Indem wir nur die Dipolstrahlung berücksichtigen wollen, können wir $e^{\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}$ in $\mathfrak{A}$ durch Eins und in V durch $1 + \frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})$ ersetzen. Aus der Kontinuitätsgleichung, die jetzt lautet

$$\operatorname{div} \mathfrak{J}_0 + 2\pi i \nu \varrho_0 = 0,$$

sehen wir, daß

$$\int \varrho_0 d\nu = 0$$

und

$$\int \mathfrak{J}_0 d\nu = 2\pi i \nu \int \mathfrak{r} \varrho_0 d\nu,$$

so daß sich ergeben

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{2\pi i \nu}{cr} e^{2\pi i \nu (t - r/c)} \int (\mathfrak{n}\mathfrak{r}) \varrho_0 d\nu, \\ \mathfrak{A} &= \frac{2\pi i \nu}{cr} e^{2\pi i \nu (t - r/c)} \int \mathfrak{r} \varrho_0 d\nu. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Berechnen wir nun die Feldvektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, die unmittelbar das Strahlungsfeld beschreiben, so ergibt sich einfach aus (38), wenn nur die mit $\frac{1}{r}$ proportionalen Glieder berücksichtigt werden,

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\frac{2\pi i \nu}{c} (\mathfrak{A} - \mathfrak{n} V), \\ \mathfrak{H} &= -\frac{2\pi i \nu}{c} [\mathfrak{n}\mathfrak{r}]. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Setzen wir dann

$$\mathfrak{D}_0 = \int \mathfrak{r} \varrho_0 d\nu,$$

so ergibt sich aus (39)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \frac{4\pi^2 \nu^2}{c^2 r} e^{2\pi i \nu (t - r/c)} [\mathfrak{D}_0 - (\mathfrak{n}\mathfrak{D}_0)\mathfrak{n}], \\ \mathfrak{H} &= \frac{4\pi^2 \nu^2}{c^2 r} e^{2\pi i \nu (t - r/c)} [\mathfrak{n}\mathfrak{D}_0]. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Durch die Formeln (41) wird in wohlbekannter Weise eine elektromagnetische Kugelwelle beschrieben. Aus denselben sieht man sofort, daß die elektrische Kraft, sowohl in bezug auf Größe wie Richtung, durch die Komponente des elektrischen Moments auf die zu n senkrechte Ebene bestimmt wird, und daß die magnetische Kraft sowohl zu n wie $\mathfrak{E}$ senkrecht steht und dieselbe Größe wie $\mathfrak{E}$ hat.

Es sei daran erinnert, daß das einen Übergangsprozeß $n \to m$, wo $E_n > E_m$, entsprechende Strahlungsfeld durch die reellen Größen $\mathfrak{E} + \overline{\mathfrak{E}}$, $\mathfrak{H} + \overline{\mathfrak{H}}$ beschrieben wird, wo $\overline{\mathfrak{E}}$ zu $\mathfrak{E}$ und $\overline{\mathfrak{H}}$ zu $\mathfrak{H}$ konjugiert komplex ist, wenn für ν die Größe $\frac{E_n - E_m}{h}$ und für $\mathfrak{D}_0$ die Amplitude von

$$\mathfrak{D}_{nm} = \int r \varrho_{nm} dv \tag{42}$$

substituiert wird. Ebenso wie die Größe $\mathfrak{D}_{nn}$ nach (34) das statische elektrische Moment des Atoms im Zustand n bedeutet, werden wir $\mathfrak{D}_{nm} + \mathfrak{D}_{mn}$ als das zu dem Übergang gehörige elektrische Moment bezeichnen.

§ 4. Erläuternde Beispiele aus der Theorie des Atombaues. In diesem Paragraphen wollen wir die im vorigen Paragraphen angestellten Überlegungen durch einige einfache Beispiele erläutern. Wenden wir uns erst dem einfachen und wichtigen Fall zu, wo das Elektron sich in einem rein zentralsymmetrischen Felde bewegt. Da die absolute Richtung im Raume bei diesem System keine Rolle spielt, haben wir es hier mit einem Falle der Entartung zu tun, wo nur zwei Quantenzahlen, n und k, zur Charakterisierung der stationären Zustände notwendig sind. Wir führen ein polares Koordinatensystem r, ϑ, α ein, wo r die Länge des Radiusvektors r, ϑ den Winkel von r mit einer festen Achse und α den Winkel der Projektion von r auf die zur Achse senkrechte Ebene mit einer festen in dieser Ebene gezogenen Linie bedeuten. Dann können wir bekanntlich für eine Eigenfunktion Φ der Gleichung (13) setzen

$$\Phi = X(r) Y(\vartheta, \alpha), \tag{43}$$

wo $Y(\vartheta, \alpha)$ eine Kugelfunktion bezeichnet, d. h. eine Eigenfunktion der folgenden Gleichung:

$$\Delta^* Y + \lambda Y = 0, \tag{44}$$

wo Δ^* den zweidimensionalen, auf die Oberfläche der Einheitskugel bezogenen Laplaceschen Operator darstellt. Die Eigenwerte dieser Gleichung sind bekanntlich die Größen $k(k+1)$, wo k eine ganze Zahl bedeutet, und die zugehörigen Lösungen setzen sich linear zusammen aus Ausdrücken wie

$$Y_{k,m} = e^{im\alpha} P_{k,m}(\cos\vartheta), \tag{45}$$

wo m eine positive oder negative ganze Zahl ist, deren Absolutwert höchstens gleich k ist, und $P_{k,m}$ das folgende Polynom bezeichnet:

$$P_{k,m}(s) = \sqrt{1-s^2}^m \frac{d^m}{ds^m} P_k(s), \tag{46}$$

wo

$$P_k(s) = \frac{1}{2^1 k!} \frac{d^k}{ds^k}(s^2-1)^k \tag{47}$$

ein Legendresches Polynom bedeutet.

Zur Untersuchung der zu diesem System gehörenden Lichtstrahlung bilden wir die Komponente der Amplitude $\mathfrak{D}_0$ in der Richtung der Polarachse, welche lautet

$$\int r \cos\vartheta \, \varrho_0 \, dv.$$

Nach (43) zerfällt dieses Integral in zwei Faktoren, von denen der eine ein Integral über r allein darstellt, und der andere ein ausschließlich über die Winkel ϑ und α erstrecktes Integral bildet. Das erste Integral ist im allgemeinen von Null verschieden und ändert sich von einem Zentralsystem zum anderen. Das zweite, allen Zentralsystemen gemeinsame Integral ist nur unter speziellen Bedingungen von Null verschieden, und drückt hierdurch die wohlbekannte Auswahlregel für die Änderungen der Zahl k aus, die so weitgehend das charakteristische Bild der gewöhnlichen Serienspektren bedingt.

In der Tat können wir nach (25) und (43) für ϱ_0 schreiben:

$$\varrho_0 = F(r)\, Y'(\vartheta,\alpha)\, Y''(\vartheta,\alpha),$$

wo $F(r)$ eine uns hier nicht interessierende Funktion von r bedeutet, während Y' und Y'' zwei zu verschiedenen k-Werten gehörige Kugelfunktionen sein sollen. Das von den Winkeln abhängige Integral, das einem bestimmten durch die Zahlen k' und k'' charakterisierten Übergang angehört, läßt sich nach (45) immer linear zusammensetzen aus einer Anzahl von Integralen vom Typus

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m'')\alpha}\, d\alpha \int_{-1}^{+1} s\, P_{k',m'}(s)\, P_{k'',m''}(s)\, ds,$$

wo wir anstatt ϑ die Variable

$$s = \cos\vartheta$$

eingeführt haben. Damit dieses Integral nicht verschwindet, muß erstens, wie man sieht, m' gleich m'' sein, so daß wir nur das folgende Integral zu untersuchen brauchen:

$$\int_{-1}^{+1} s\, P_{k',m} P_{k'',m}\, ds.$$

Die Polynome $P_{k,m}$ erfüllen nun die folgende Beziehung:

$$s P_{k,m} = \frac{k-m+1}{2k+1} P_{k+1,m} + \frac{k+m}{2k+1} P_{k-1,m}. \tag{48}$$

Wir bekommen also

$$\int_{-1}^{+1} s P_{k',m} P_{k'',m}\, ds = \frac{k'-m+1}{2k'+1} \int_{-1}^{+1} P_{k'',m} P_{k'+1,m}\, ds + \frac{k'+m}{2k'+1} \int_{-1}^{+1} P_{k'',m} P_{k'-1,m}\, dv.$$

Da die Größen $P_{k,m}$ die Orthogonalitätsbedingung

$$\int_{-1}^{+1} P_{k',m} P_{k'',m}\, ds = 0 \quad \text{für} \quad k' \neq k'' \tag{49}$$

befriedigen, so sehen wir, daß die Komponente von $\mathfrak{D}_0$, die wir betrachten, nur dann von Null verschieden ist, wenn

$$k' - k'' = \pm 1. \tag{50}$$

Da die Achse eine hinsichtlich des Zentralfeldes ganz beliebige Richtung bezeichnet, muß dieses Resultat für jede Komponente von $\mathfrak{D}_0$ gelten. Nach (41) bekommen wir also nur dann eine endliche Intensität der Dipolstrahlung, wenn die Beziehung (50) erfüllt ist, welche eben mit der von Bohr aus dem Korrespondenzprinzip abgeleiteten Auswahlregel für die Nebenquantenzahl k übereinstimmt.

Nehmen wir als ein weiteres einfaches Beispiel den Fall eines axialsymmetrischen Systems. Hier wollen wir erstens als Beispiel für die Anwendung der Formel (35) das magnetische Moment des Systems in einem stationären Zustand unter Vernachlässigung der Relativität berechnen. Wir führen zylindrische Koordinaten z, a, α ein, wo z die Projektion von r auf die Achse, a seine Projektion auf die zur Achse senkrechte Ebene und α den Winkel dieser Projektion mit einer festen Linie in dieser Ebene bezeichnen. Für die Eigenfunktionen der Gleichung (13) können wir in diesem Falle setzen:

$$\Phi = e^{im\alpha}\theta(z,a), \tag{51}$$

wo m eine ganze positive oder negative Zahl bezeichnet und θ eine Funktion von z und a bedeutet. Für den Stromvektor bekommen wir unter Vernachlässigung des von $\mathfrak{A}$ abhängigen Gliedes

$$\mathfrak{z} = -\frac{\varepsilon}{2\mu}\frac{h}{2\pi i}(\Psi \operatorname{grad}\Phi - \Phi \operatorname{grad}\Psi), \tag{52}$$

wo Ψ zu Φ konjugiert komplex ist, und wo nach (26) unter Vernachlässigung der Relativität gilt

$$\int \Phi \Psi \, dv = 1. \tag{53}$$

Aus Symmetriegründen ist es klar, daß das magnetische Moment in die z-Richtung fallen wird, so daß wir nur die z-Komponente des Vektors $[\mathfrak{r}\,\mathfrak{J}]$ zu berechnen brauchen, die offenbar gleich $a\,\mathfrak{J}_a$ ist, wo $\mathfrak{J}_a$ die Komponente von $\mathfrak{J}$ in die Richtung bedeutet, die durch einen Zuwachs von α bezeichnet wird. Aus (52) bekommen wir nun

$$a\,\mathfrak{J}_a = -\frac{\varepsilon}{2\mu}\frac{h}{2\pi i}\left(\Psi\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} - \Phi\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha}\right)$$

und also nach (51)

$$a\,\mathfrak{J}_a = -\frac{\varepsilon h}{2\pi\mu} m \Phi \Psi,$$

und schließlich nach (35) und (53)

$$\mathfrak{B}_z = -m\frac{\varepsilon h}{4\pi\mu c}. \tag{54}$$

Je nachdem m in (51) positiv oder negativ ist, was nach (8) der positiven oder negativen Umlaufsrichtung um die z-Achse entspricht, bekommen wir also ein magnetisches Moment, das in die Richtung der negativen oder positiven z-Achse zeigt, wie es der negativen Ladung des Elektrons entspricht, und dessen Größe ein m-faches Multiplum des Bohrschen Magnetons ist. Im Zusammenhang mit der Wirkung eines schwachen störenden Magnetfeldes auf das Atom wollen wir bald zu dieser Frage zurückkehren.

Betrachten wir nun die Strahlungseigenschaften dieses Atoms, so sehen wir aus (51), daß die z-Komponente des zu einem Übergang (m', m'') gehörenden elektrischen Moments einen Faktor von der Form

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m' - m'')\alpha}\, d\alpha$$

enthält, der nur dann von Null verschieden ist, wenn $m' = m''$ ist. Nur in diesem Falle enthält also die Lichtwelle (42) einen Anteil, dessen Polarisationsrichtung mit der Richtung der z-Achse zusammenfällt. Ebenso enthalten die auf der z-Achse senkrechten Komponenten von $\mathfrak{D}_0$ einen Faktor von der Form

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m' - m'' \pm 1)\alpha}\, d\alpha,$$

so daß der entsprechende Teil der Strahlung nur dann auftritt, wenn

$$m' - m'' = \pm 1.$$

Wir kommen also zu den wohlbekannten Auswahl- und Polarisationsregeln für die Quantenzahl m.

Als ein spezielles axialsymmetrisches System betrachten wir ein Elektron, das sich in einem axialsymmetrischen elektrostatischen Felde bewegt, worüber ein schwaches, längs der Achse des Systems gerichtetes homogenes Magnetfeld superponiert ist. Wir können dann setzen

$$\mathfrak{A} = \tfrac{1}{2}[\mathfrak{H}\mathfrak{r}].$$

In dem erwähnten zylindrischen Koordinatensystem ist dann der Operator ($\mathfrak{A}$ grad) einfach gleich $\frac{1}{2}\left|\mathfrak{H}\right|\frac{\partial}{\partial\alpha}$. Da das elektrostatische Potential V sowohl von t wie von α unabhängig ist, können wir hier durch Einführung einer neuen Veränderlichen

$$\alpha' = \alpha - \frac{\varepsilon\,|\mathfrak{H}|}{2\,\mu c}\,t, \tag{55}$$

unter Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung in $|\mathfrak{H}|$, die nichtrelativistische Wellengleichung (11) auf die entsprechende Gleichung ohne Magnetfeld zurückführen. In der Tat wird durch diese Transformation, die genau dem Larmorschen Theorem entspricht, der Operator $\frac{\varepsilon\,|\mathfrak{H}|}{2\,\mu c}\frac{\partial}{\partial\alpha} + \frac{\partial}{\partial t}$ durch den Operator $\frac{\partial}{\partial t}$ ersetzt, während Δ in denjenigen Operator Δ' übergeht, der aus Δ durch Ersatz von α durch α' entsteht. Die Gleichung (11) nimmt also die Form an

$$\Delta'\xi + \frac{8\,\pi^2\mu}{h^2}\left(\varepsilon V - \frac{h}{2\,\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\xi = 0,$$

wo das Magnetfeld verschwunden ist. Die Lösungen dieser Gleichungen können nun nach (10), (12) und (51) in der Form geschrieben werden:

$$\xi = \theta\,(z, a)\,e^{-\frac{2\,\pi i}{h}Et + im\alpha'},$$

wo E die Energie (Ruheenergie des Elektrons $= 0$) des Atoms ohne Magnetfeld repräsentiert. Nach (55) hat man also

$$\xi = \theta\,(z, a)\,e^{-\frac{2\,\pi i}{h}\left(E + m\frac{\varepsilon\,|\mathfrak{H}|}{4\,\pi\mu c}\right)t + im\alpha}. \tag{56}$$

Durch das Magnetfeld wird somit die Energie um $m\frac{\varepsilon\,|\mathfrak{H}|}{4\,\pi mc}$ verändert, was zusammen mit den oben abgeleiteten Auswahlregeln für m zu einem normalen Zeemaneffekt führt.

In dem speziellen axialsymmetrischen System, das durch die Störung eines zentralsymmetrischen Systems durch ein schwaches konstantes

Magnetfeld entsteht, sind die Eigenfunktionen in erster Näherung durch (43) und (45) gegeben, wo die Achse in der Richtung des Magnetfeldes liegt. In diesem Falle ist der Maximumwert von m also durch k gegeben. Wir können daher — unter Vernachlässigung der Relativität — sagen, daß die Zahl k die Anzahl von Magnetonen des magnetischen Moments eines Zentralsystems bestimmt, dessen Richtung wegen der Entartung willkürlich ist.

§ 5. **Störung eines Atoms durch äußere Kräfte.** Einen weiteren Fall der Anwendung der korrespondenzmäßigen Verwertung der Wellenmechanik bieten die Wirkungen eines schwachen störenden Kraftfeldes auf ein Atom in einem stationären Zustand dar. Der Einfachheit halber wollen wir hierbei von dem Einfluß der Relativität absehen und das Kraftfeld im ungestörten Atom als rein elektrostatisch annehmen. Bezeichnen wir das zu diesem Felde gehörige Potential mit V_0, so haben wir nach (11) die folgende Gleichung zur Bestimmung der stationären Zustände des ungestörten Atoms:

$$\Delta\xi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon V_0\right)\xi = 0 \tag{57}$$

mit den Eigenlösungen

$$\xi_n = u_n e^{-\frac{2\pi i}{h}E_n t}, \tag{58}$$

wo u_n von der Zeit unabhängig ist, und wo wir anstatt der Terme die auf gewöhnliche Weise definierten (Ruheenergie = 0) Energiewerte der stationären Zustände eingeführt haben. Hierbei wollen wir annehmen, daß das ungestörte System nichtentartet sei, d. h. zu jedem Eigenwert gehöre (abgesehen von einem konstanten Faktor vom Modul Eins, der die Phase definiert) nur eine Eigenfunktion.

Die Potentiale des störenden Kraftfeldes wollen wir mit σV und $\sigma\mathfrak{A}$ bezeichnen, wo σ ein konstanter Parameter sei, der als unendlich klein von der ersten Größenordnung behandelt werden kann. Wir suchen nun eine Lösung von der Form $\xi_n + \sigma f_n$ der Gleichung (11), wodurch wir die folgende Störungsgleichung für die Funktion f_n bekommen

$$\Delta f_n + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon V_0\right)f_n = -\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left[\varepsilon V - \frac{h}{2\pi i}\frac{\varepsilon}{\mu c}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad})\right]\xi_n. \tag{59}$$

Um diese Gleichung zu lösen, entwickeln wir, Schrödinger folgend, die Funktion f_n sowie die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden

Größen nach den Funktionen ξ_n des ungestörten Atoms. Wir setzen also

$$f_n = \sum_s f_{ns}\xi_s,\ V\xi_n = \sum_s V_{ns}\xi_s,\ -\frac{h}{2\pi i}(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\xi_n) = \sum_s A_{ns}\xi_s \quad (60)$$

mit

$$V_{ns} = \int V\xi_n \eta_s dv \quad \text{und} \quad A_{ns} = -\frac{h}{2\pi i}\int(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\xi_n)\,\eta_s dv, \quad (61)$$

wo die Größen f_{ns}, V_{ns} und A_{ns} Funktionen der Zeit, nicht aber der Lagekoordinaten sind, und wo η_s zu ξ_s konjugiert komplex ist. Führen wir diese Ausdrücke in (59) ein, so ergibt sich auf Grund von (57) durch Identifizieren der Koeffizienten von ξ_s auf beiden Seiten der Gleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{df_{ns}}{dt} = \varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{ns}. \quad (62)$$

Diese allgemeinen Störungsgleichungen wollen wir nun erst auf den Fall anwenden, wo das **störende Kraftfeld statisch** ist, und wo also alle Betrachtungen des § 3 ihre Gültigkeit bewahren. Da die Größen V_{ns} und A_{ns} hier die Zeit nur in dem Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_s)t}$ enthalten, können wir die Gleichungen (62) durch folgende Ausdrücke lösen:

$$f_{ns} = -\frac{\varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{ns}}{E_n - E_s},\ (s \neq n),\ f_{nn} = \frac{2\pi i}{h}\left(\varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{nn}\right)t. \quad (63)$$

Wir bekommen also

$$\xi_n + \sigma f_n = \left[1 + \sigma\frac{2\pi i}{h}\left(\varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{nn}\right)t\right]\xi_n - \sigma\sum_{s\neq n}\frac{\varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{ns}}{E_n - E_s}\xi_s,$$

wofür wir — da der Ausdruck nur in erster Größenordnung richtig ist — auch schreiben können:

$$\xi_n + \sigma f_n = e^{\frac{2\pi i}{h}\sigma\left(\varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{nn}\right)t}\left[\xi_n - \sigma\sum_{s\neq n}\frac{\varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{ns}}{E_n - E_s}\right]. \quad (64)$$

Da der Ausdruck in der Klammer nach (58) und (61) die Zeit in dem gemeinsamen Faktor $e^{-\frac{2\pi t}{h}E_n t}$ enthält, kann diese Lösung in dem Sinne als eine Eigenfunktion des gestörten Atoms betrachtet werden, daß in ihm nur eine einzige Frequenz auftritt. Man zeigt ferner leicht, daß $\xi_n + \sigma f_n$ auch die Bedingung der Orthogonalität erfüllt.

Betrachten wir nun den Ausdruck (64) etwas näher, so sehen wir, daß die Energie des mit n bezeichneten Zustandes um

$$\gamma_n = -\sigma\left(\varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{nn}\right) \quad (65)$$

zugenommen hat. Nach (61) können wir hierfür schreiben:

$$\gamma_n = -\sigma\varepsilon \int V \xi_n \eta_n \, dv + \sigma \frac{\varepsilon}{\mu c} \frac{h}{2\pi i} \int (\mathfrak{A} \operatorname{grad} \xi_n) \eta_n \, dv,$$

oder nach (19) und (66)

$$\gamma_n = \sigma \int V \varrho_{nn} \, dv - \frac{\sigma}{c} \int (\mathfrak{A} \mathfrak{J}_{nn}) \, dv. \tag{66}$$

Diese Formel für die Energieänderung der stationären Zustände hat eine einfache Bedeutung, die vollständig der Bohrschen Theorie für die Störungen eines Periodizitätssystems entspricht[1]). Das erste Glied bedeutet, wie man sieht, die potentielle Energie der durch ϱ_{nn} symbolisierten Dichteverteilung in bezug auf das störende elektrostatische Feld, während das zweite Glied gleich der mit negativen Zeichen genommenen Wechselwirkungsenergie des vom Atom hervorgebrachten Magnetfeldes mit dem störenden Magnetfeld ist. Um den letzten Punkt klar hervortreten zu lassen, formen wir das zweite Glied von (66) dadurch um, daß wir auf Grund von (14) die Größe $\mathfrak{J}_{nn}$ durch $\frac{c}{4\pi} \operatorname{rot} \mathfrak{H}_n$ ersetzen, wo $\mathfrak{H}_n$ den zu $\mathfrak{J}_{nn}$ gehörenden magnetischen Feldvektor bezeichnet. Wir bekommen so

$$-\frac{\sigma}{4\pi} \int (\mathfrak{A} \operatorname{rot} \mathfrak{H}_n) \, dv,$$

was gleich

$$-\frac{\sigma}{4\pi} \int (\operatorname{rot} \mathfrak{A} \mathfrak{H}_n) \, dv$$

ist, oder gleich

$$-\frac{1}{4\pi} \int (\mathfrak{H} \mathfrak{H}_n) \, dv,$$

wo $\mathfrak{H}$ den zu $\sigma\mathfrak{A}$ gehörenden Feldvektor bezeichnet. Die magnetische Energie unseres Systems ist aber

$$\frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_n)^2 \, dv = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{H}^2 \, dv + \frac{1}{4\pi} \int (\mathfrak{H} \mathfrak{H}_n) \, dv + \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{H}_n^2 \, dv,$$

wobei das mittlere Glied eben die Wechselwirkungsenergie repräsentiert, so daß die Behauptung bewiesen ist.

In dem Spezialfall, wo das störende Feld homogen ist, können wir (66) auf eine besonders einfache Form bringen. Für das elektrostatische Potential σV können wir dann, indem wir als Nullpunkt des Potentials den Mittelpunkt des Atoms wählen, setzen:

$$\sigma V = -(\mathfrak{E}\mathfrak{r}),$$

[1]) N. Bohr, l. c. S. 123.

wo $\mathfrak{E}$ den elektrischen Feldvektor des störenden Feldes bezeichnet, während das Vektorpotential durch die entsprechende Festsetzung folgende Gestalt annimmt:

$$\sigma \mathfrak{A} = \tfrac{1}{2}[\mathfrak{H}\mathfrak{r}].$$

Wir bekommen dann

$$\gamma_n = -\mathfrak{E}\cdot\int \mathfrak{r}\,\varrho_{nn}\,dv - \frac{1}{2c}\int [\mathfrak{H}\mathfrak{r}]\,\mathfrak{z}_{nn}\,dv$$

oder nach (34) und (36)

$$\gamma_n = -(\mathfrak{E}\mathfrak{D}_n) - (\mathfrak{H}\mathfrak{B}_n), \tag{67}$$

wo $\mathfrak{D}_n$ und $\mathfrak{B}_n$ die zu dem Zustand n gehörigen Vektoren des elektrischen und magnetischen Moments bezeichnen. Dieser Ausdruck zeigt, daß auch in energetischer Beziehung das Atom in einem stationären Zustand sich wie ein Dipol vom Moment $\mathfrak{D}_n$ bzw. ein Magnet vom Moment $\mathfrak{B}_n$ verhält. Für den oben betrachteten Fall eines axialsymmetrischen Atoms führt die Formel (67), wenn das Magnetfeld der Achse parallel angenommen wird, nach (54) zu dem gewöhnlichen Ausdruck für die Energie bei dem normalen Zeemaneffekt.

Um nun den Einfluß des störenden Kraftfeldes auf die vom Atom ausgesandte Strahlung zu finden, bilden wir das zu einem Paar von stationären Zuständen gehörige elektrische Moment

$$\mathfrak{D}_{n'n''} + \sigma\mathfrak{d}_{n'n''} = -\varepsilon\int \mathfrak{r}\,(\xi_{n'} + \sigma f_{n'})\,(\eta_{n''} + \sigma g_{n''})\,dv,$$

welches nach (41) für die Strahlung maßgebend ist. Aus (64) folgt dann für das von der Störung hervorgebrachte Moment

$$\sigma\mathfrak{d}_{n'n''} = -\sigma\sum_s\left[\frac{\left(\varepsilon V_{n's} + \frac{\varepsilon}{\mu c}A_{n's}\right)\mathfrak{D}_{sn''}}{E_{n'} - E_s} + \frac{\left(\varepsilon \overline{V}_{n''s} + \frac{\varepsilon}{\mu c}\overline{A}_{n''s}\right)\mathfrak{D}_{n's}}{E_{n''} - E_s}\right]. \tag{68}$$

Zur Erläuterung der letzten Formel betrachten wir den Fall, daß das störende Feld homogen und rein elektrostatisch ist. Denn gilt nach (61)

$$\sigma\varepsilon V_{ns} = (\mathfrak{E}\mathfrak{D}_{ns}), \quad A_{ns} = 0,$$

so daß wir bekommen

$$\sigma\mathfrak{d}_{n'n''} = -\sum_s\left[\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{D}_{n's})\,\mathfrak{D}_{sn''}}{E_{n'} - E_s} + \frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{D}_{sn''})\,\mathfrak{D}_{n's}}{E_{n''} - E_s}\right]. \tag{69}$$

Diese Gleichung gibt unmittelbaren Aufschluß über die Änderung der Intensität der Strahlung, die zu einem bestimmten Übergangsprozeß gehört. Beispielsweise gibt sie den Ausdruck für das von Bohr aus der asymptotischen Form des Korrespondenzprinzips geschlossene Auftreten von neuen Kombinationslinien in den Serienspektren unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Denn, wie man unmittelbar sieht, sind die

in (69) auftretenden Frequenzen die Summen und Differenzen der Frequenzen der zum ungestörten Atom gehörigen Spektrallinien. Schließlich ergibt diese Formel für n' gleich n'' das von der elektrischen Kraft induzierte statische elektrische Moment.

Wir wenden uns nun der Frage zu, wie im Falle eines zeitlich veränderlichen Störungsfeldes die Wellenmechanik korrespondenzmäßig zu verwerten ist. Als Beispiel werden wir hier den wichtigen Fall der Lichtzerstreuung durch ein Atom näher betrachten. Für eine monochromatische Lichtwelle können wir das skalare Potential gleich Null setzen, so daß der elektrische Vektor der Lichtwelle gegeben ist durch

$$\mathfrak{E} = -\frac{\sigma}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \tag{70}$$

wo $\mathfrak{A}$ so gewählt werden soll, daß sein Zeitmittelwert in jedem Punkte verschwindet. Dann ist der Ausdruck für $\mathfrak{E}$ offenbar von der Größenordnung $\sigma|\mathfrak{A}|/\lambda$, wo λ die Wellenlänge des Lichtes bezeichnet. Diese möge nun, den gewöhnlichen Versuchen entsprechend, sehr groß sein im Vergleich mit den Atomdimensionen. Da die elektrische Feldstärke der magnetischen gleich ist, so ist $\sigma|\mathfrak{A}|$ von der Größenordnung $\lambda|\mathfrak{H}|$, und wir können der eben genannten Annahme zufolge die Variation von $\mathfrak{A}$ mit der Lage im Raume vernachlässigen und einfach seinen Wert im Mittelpunkt des Atoms in die Gleichung (62) einführen. Setzen wir demnach

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{C} e^{2\pi i \nu t} + \overline{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i \nu t}, \tag{71}$$

wo $\mathfrak{C}$ und $\overline{\mathfrak{C}}$ zwei konstante konjugiert komplexe Vektoren bezeichnen, so haben wir

$$\mathfrak{E} = -\sigma \frac{2\pi i \nu}{c}(\mathfrak{C} e^{2\pi i \nu t} - \overline{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i \nu t}). \tag{72}$$

Nach einer einfachen Rechnung bekommen wir

$$\frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns} = \frac{1}{c}\int (\mathfrak{A}\,\mathfrak{Z}_{ns})\,dv = \frac{1}{c}\int (\mathfrak{C} e^{2\pi i \nu t} + \overline{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i \nu t})\,\mathring{\mathfrak{Z}}_{ns} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_s)},$$

wo $\mathring{\mathfrak{Z}}_{ns}$ die Amplitude von $\mathfrak{Z}_{ns}$ bezeichnet. Durch einige Umrechnung folgt hieraus

$$\frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns} = -2\pi i \frac{E_n - E_s}{ch}\int \mathfrak{r}\,(\mathfrak{C} e^{2\pi i \nu t} + \overline{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i \nu t})\,\mathring{\varrho}_{ns} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_s)t}\,dv$$

oder

$$\frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns} = -2\pi i \frac{\nu_{ns}}{c}[(\mathfrak{C}\,\mathring{\mathfrak{T}}_{ns}) e^{-2\pi i(\nu_{ns} - \nu)t} + (\overline{\mathfrak{C}}\,\mathring{\mathfrak{T}}_{ns}) e^{-2\pi i(\nu_{ns} + \nu)t}], \tag{73}$$

wo wir die Größe $\frac{E_n - E_s}{h}$ mit ν_{ns} bezeichnet haben. Unsere Störungsgleichungen lauten nun nach (62)

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{df_{ns}}{dt} = \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns}, \tag{74}$$

Nehmen wir, indem wir den Fall der Resonanz ausschließen, an, daß ν von allen Frequenzen ν_{ns} verschieden ist, so können wir also setzen:

$$f_{ns} = \frac{2\pi i}{hc}\nu_{ns}\left(\frac{\mathfrak{S}\, e^{-2\pi i(\nu_{ns}-\nu)t}}{\nu_{ns}-\nu} + \frac{\overline{\mathfrak{S}}\, e^{-2\pi i(\nu_{ns}+\nu)t}}{\nu_{ns}+\nu}\right)\mathfrak{D}_{ns}, \tag{75}$$

und folglich

$$\left.\begin{aligned} f_n &= \frac{2\pi i}{hc}\sum_s \nu_{ns}\left(\frac{\mathfrak{S}\, e^{-2\pi i(\nu_{ns}-\nu)t}}{\nu_{ns}-\nu} + \frac{\overline{\mathfrak{S}}\, e^{-2\pi i(\nu_{ns}+\nu)t}}{\nu_{ns}+\nu}\right)\mathfrak{D}_{ns}\xi_s, \\ g_n &= -\frac{2\pi i}{hc}\sum_s \nu_{ns}\left(\frac{\overline{\mathfrak{S}}\, e^{2\pi i(\nu_{ns}-\nu)t}}{\nu_{ns}-\nu} + \frac{\mathfrak{S}\, e^{2\pi i(\nu_{ns}+\nu)t}}{\nu_{ns}+\nu}\right)\mathfrak{D}_{ns}\eta_s \end{aligned}\right| \tag{76}$$

Um das Resultat der Störungsrechnung nun für die Ermittlung der äußeren Wirkungen des Atoms zu verwerten, wollen wir ähnlich wie in § 3 einen Ausdruck für die einem bestimmten stationären Zustand des Atoms zuzuordnende elektrische Dichte aufstellen. Bezeichnen wir diese Dichte für den Zustand n mit $\varrho_n + \sigma P_n$, wo ϱ_n die entsprechende Dichte bei Abwesenheit der störenden Strahlung bedeutet, so kommen wir durch eine ähnliche Überlegung wie dort zu dem folgenden Ausdruck für die Größe P_n:

$$P_n = P_{nn} + \sum_{\substack{m \\ E_m < E_n \pm h\nu}} (P_{nm} + P_{mn}). \tag{77}$$

Hier ist

$$P_{nm} = \xi_n g_m + \eta_m f_n, \tag{78}$$

und bei der Summation sind nur solche Glieder der Größen $P_{nm} + P_{mn}$ mitzunehmen, wo die Bedingung $E_m < E_n + h\nu$ bzw. $E_m < E_n - h\nu$ erfüllt ist. Der Ausdruck für P_n, der — wenn ξ_n und η_n normierte Eigenfunktionen des ungestörten Systems bedeuten, und f_n und g_n durch (76) gegeben sind — der Forderung genügt, daß die Gesamtladung gleich $-\varepsilon$ sein soll, stellt das Analogon dar zu dem durch die Lichtwelle gestörten Teil der Fourierentwicklung der Bewegung des Elektrons. In der Tat sehen wir aus (78), daß das Glied P_{nn} eine harmonische Schwingung darstellt, deren Frequenz mit der Frequenz des einfallenden Lichtes übereinstimmt und also einer kohärenten Streustrahlung entspricht, wie sie bei der Erklärung der gewöhnlichen Dispersionserscheinungen angenommen wird. Die übrigen Glieder in P_n stellen, wie man sieht,

harmonische Schwingungsglieder dar, deren Frequenzen Summen oder Differenzen von Spektralfrequenzen mit der Frequenz des einfallenden Lichtes sind. Diese Glieder entsprechen der von Smekal auf Grund der Einsteinschen Lichtquantenhypothese und von Kramers und Heisenberg auf Grund des Bohrschen Korrespondenzprinzips vorhergesagten nichtkohärenten Streustrahlung. Nach der Quantentheorie können Strahlungen mit den Frequenzen $\nu_{nm} + \nu$ und $\nu_{nm} - \nu$, die in P_{nm} auftreten, nur mit Übergängen von einem der beiden durch die Buchstaben n und m bezeichneten stationären Zustände zu dem anderen verknüpft sein, die durch die Lichtstrahlung induziert werden. Dabei wird die Frage, ob der Übergang von dem Zustand n oder dem Zustand m ausgeht, durch das Vorzeichen der Größe $\nu_{nm} + \nu \left(= \frac{E_n - E_m + h\nu}{h}\right)$ bzw. $\nu_{nm} - \nu \left(= \frac{E_n - E_m - h\nu}{h}\right)$ entschieden, und zwar ist der mit n bezeichnete Zustand Anfangszustand, wenn die betreffende Größe positiv ist und umgekehrt. In der Tat entspricht diese Zuordnung, die wir bei der Aufstellung des Ausdrucks für P_n berücksichtigt haben, den von Smekal[1]) auf Grund der Lichtquantenhypothese entwickelten Überlegungen.

Wenn wir den Gesamtausdruck für die Dichte mit dem gedachten System, wo jeder stationäre Zustand durch ein Elektron repräsentiert wird, vergleichen wollen, so stoßen wir auf eine gewisse Schwierigkeit, die davon herrührt, daß die verschiedenen Größen P_{nn} bei der Summation hinsichtlich n einander gegenseitig aufheben. Diese Schwierigkeit, die beim ersten Anblick eine eindeutige Definition der Größen P_n verhindert, da in jedem P_{nn} Größen vorkommen, die sich auf alle möglichen Zustände beziehen, hängt physikalisch damit zusammen, daß man tatsächlich keine Dispersion von einem System wie das gedachte erwarten darf. Denn da die nach Einstein durch die Strahlung induzierten Übergänge bei einem gegebenen Paar von stationären Zuständen in beiden Richtungen dieselbe Häufigkeit haben, verschwindet die Gesamtabsorption. Wir haben es hier offenbar mit einem der Entartung analogen Fall zu tun. In der Tat können wir die Gleichheit der Frequenzen von ξ_n und η_n als eine Art von Entartung ansehen, und die Schwierigkeit kann dadurch überwunden werden, daß wir die Kombinationsfrequenz ν_{nn} von ξ_n mit η_n nicht von vornherein gleich Null setzen, wodurch die verschiedenen Glieder P_{nn} voneinander getrennt werden.

[1]) A. Smekal, Naturw. **11**, 873, 1923.

Nach dem Vorhergehenden bekommen wir nun Aufschluß über die bei der Anwesenheit des Atoms in dem Zustand n durch das einfallende Licht hervorgerufene Strahlung, wenn wir die Größe

$$\sigma \mathfrak{d}_n = \sigma \int \mathfrak{r} P_n dv \tag{79}$$

betrachten, welche die Änderung des zu dem betreffenden Zustand gehörigen elektrischen Moments durch die Bestrahlung bedeutet. Für die Größe $\mathfrak{d}_n$ können wir nach (77) schreiben:

$$\mathfrak{d}_n = \mathfrak{d}_{nn} + \sum_{m}^{E_m < E_m \pm h\nu} (\mathfrak{d}_{nm} + \mathfrak{d}_{mn}), \tag{80}$$

wo

$$\mathfrak{d}_{nm} = \int \mathfrak{r} P_{nm}\, dv = \sum_{s} (f_{ns}\, \mathfrak{D}_{sm} + g_{ms}\, \mathfrak{D}_{ns}) \tag{81}$$

oder nach (77)

$$\mathfrak{d}_{nm} = \frac{2\pi i}{hc} \sum_{s} \left\{ \left[\nu_{ns} \frac{(\mathfrak{S}\, \mathfrak{A}_{ns})\, \mathfrak{A}_{sm}}{\nu_{ns} - \nu} - \nu_{ms} \frac{(\mathfrak{S}\, \mathfrak{A}_{sm})\, \mathfrak{A}_{ns}}{\nu_{ms} + \nu} \right] e^{-2\pi i (\nu_{nm} - \nu) t} \right.$$

$$\left. + \left[\nu_{ns} \frac{(\overline{\mathfrak{S}}\, \mathfrak{A}_{ns})\, \mathfrak{A}_{sm}}{\nu_{ns} + \nu} - \nu_{ms} \frac{(\overline{\mathfrak{S}}\, \mathfrak{A}_{sm})\, \mathfrak{A}_{ns}}{\nu_{ms} - \nu} \right] e^{-2\pi i (\nu_{nm} + \nu) t} \right\}. \tag{82}$$

Das Glied $\mathfrak{d}_{nn}$, das für die Dispersion verantwortlich ist, ist nun, wie man leicht zeigt, identisch mit der von Kramers[1]) auf Grund einer geistreichen Anwendung des Korrespondenzprinzips auf das Ergebnis einer klassisch-mechanischen Störungsrechnung abgeleiteten Formel für den entsprechenden Teil des streuenden elektrischen Moments eines bestrahlten Atoms; eine Formel, die auch in der Matrixmechanik ihre Gültigkeit unverändert beibehält. Die obige Ableitung schließt sich formal nahe der von Schrödinger[2]) gegebenen wellenmechanischen Ableitung an. Der tiefgehende Unterschied zwischen der von Schrödinger vertretenen mehr klassischen Auffassung und dem hier eingenommenen korrespondenzmäßigen Standpunkt kommt indessen klar zutage, wenn wir diejenigen Glieder in (82) betrachten, die zu der nichtkohärenten Streustrahlung gehören. Der Ausdruck für $\sigma \mathfrak{d}_n$ stimmt in der Tat überein mit der von Kramers und Heisenberg[3]) gegebenen vollständigen Formel für das streuende elektrische Moment eines Atoms, so daß die von Schrödinger erhobenen Bedenken gegen die Realität der nichtkohärenten Streustrahlung in unserer Darstellung wegfallen.

---

[1]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924.
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.
[3]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

In dieser Verbindung sei noch bemerkt, daß ebenso wie Formel (82), wenn $n = m$ ist, in der Grenze $\nu = 0$ das induzierte statische elektrische Moment des Atoms ergibt, so geht sie, wenn $n \neq m$ ist, in dieser Grenze in den Ausdruck (72) für die durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufenen neuen Kombinationslinien über, ein Umstand, den Pauli[1]) schon vor dem Ausbau einer rationellen Quantenmechanik zur Berechnung der Intensität solcher Kombinationslinien benutzt hat.

§ 6. Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen. Die in den vorhergehenden Paragraphen betrachteten Beispiele sind dadurch charakterisiert, daß das Kraftfeld, worin sich das Elektron bewegt, von wesentlichem Einfluß ist. In der Sprache der Wellenmechanik heißt dies, daß die Wellenfunktionen nur in einer gegen die in Frage kommenden Lichtwellenlängen sehr kleinen Entfernung von einem bestimmten Raumpunkt (Atomkern) merkliche Werte haben. Im Gegensatz zu einem solchen „gebundenen" Elektron betrachten wir jetzt in dem Comptoneffekt ein Beispiel, wo es sich um ein „freies" Elektron handelt. Hier bekommen wir ein den Versuchsbedingungen entsprechendes Bild, wenn wir annehmen, daß dem Elektron ein kräftefreies Gebiet zur Verfügung steht, dessen Dimensionen groß sind, verglichen mit den Wellenlängen des Lichtes, und wo also der Einfluß der Größe und Form des Gebiets auf das vom Elektron ausgesandte Licht verschwindend klein ist. Die Wellengleichung (7) nimmt hier die einfache Form an:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\Box\varphi + \mu^2 c^2 \varphi = 0. \tag{83}$$

Wenn das Volumen des Gebiets gleich v ist, können wir diese und die entsprechende aus (7a) folgende Gleichung für ψ durch das folgende Paar von Wellenfunktionen lösen:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{\frac{2\pi i}{h}[-Et + (\mathfrak{M}\mathfrak{r})]}, \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{2\pi i}{h}[-Et + (\mathfrak{M}\mathfrak{r})]} \tag{84}$$

wo $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor von einem im Gebiet gelegenen festen Punkte zu dem betrachteten Punkte bedeutet. Diese Ausdrücke, in denen E den Wert der Energie und $\mathfrak{M}$ den Impulsvektor in einem bestimmten Zustand des Elektrons repräsentieren, entsprechen den de Broglieschen Wellen für ein freies Elektron. Zwischen E und $\mathfrak{M}$ besteht auf Grund von (83) die Beziehung

$$\mathfrak{M}^2 - E^2/c^2 + \mu^2 c^2 = 0, \tag{85}$$

[1]) W. Pauli, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math.-fys. Med. 7, 3, 1925.

welche mit der Beziehung zwischen Energie und Impuls eines freien Elektrons in der gewöhnlichen Relativitätsmechanik übereinstimmt.

Auf das Elektron falle nun eine ebene monochromatische Lichtwelle, die wir durch den folgenden Ansatz für die Potentiale beschreiben wollen:

$$\sigma \mathfrak{A} = \sigma\left[\mathfrak{C}\, e^{2\pi i \nu\left(t-\frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}{c}\right)} + \overline{\mathfrak{C}}\, e^{-2\pi i \nu\left(t-\frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}{c}\right)}\right],\ \sigma V = 0, \quad (86)$$

wo σ wieder einen kleinen konstanten Parameter bezeichnet, während $\mathfrak{n}$ einen die Strahlenrichtung definierenden Einheitsvektor bedeutet.

Bei der Betrachtung der Wirkung der Lichtwelle auf das Elektron wollen wir uns mit der ersten Näherung in σ begnügen. Indem wir die zu dem bestimmten Zustand gehörige Lösung der Gleichung (7) mit $\varphi + \sigma f$ bezeichnen, bekommen wir so die folgende Störungsgleichung für f:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\Box f + \mu^2 c^2 f =$$

$$= -2\frac{h}{2\pi i}\frac{\varepsilon}{c}\left[\mathfrak{C}\, e^{2\pi i \nu\left(t-\frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}{c}\right)} + \overline{\mathfrak{C}}\, e^{-2\pi i \nu\left(t-\frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}{c}\right)}\right] \operatorname{grad}\varphi. \quad (87)$$

Nach (84) können wir diese Gleichung durch den folgenden Ausdruck lösen:

$$f = \frac{\varepsilon\,\mathfrak{M}}{\sqrt{v}\,h\nu\,[E/c - (\mathfrak{M}\mathfrak{n})]}\left[\mathfrak{C}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\left\{-(E-h\nu)t+\left(\mathfrak{M}-\mathfrak{n}\frac{h\nu}{c}\right)\mathfrak{r}\right\}} + \right.$$

$$\left. + \overline{\mathfrak{C}}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\left\{-(E+h\nu)t+\left(\mathfrak{M}+\mathfrak{n}\frac{h\nu}{c}\right)\mathfrak{r}\right\}}\right]. \quad (88)$$

Bezeichnen wir die entsprechende Lösung von (7a) mit $\psi + \sigma g$, so können wir für g schreiben:

$$g = \frac{1}{\sqrt{v}\,h\nu}\frac{\varepsilon\,\mathfrak{M}}{[E/c - (\mathfrak{M}\mathfrak{n})]}\left[\overline{\mathfrak{C}}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\left\{-(E-h\nu)t+\left(\mathfrak{M}-\mathfrak{n}\frac{h\nu}{c}\right)\mathfrak{r}\right\}} + \right.$$

$$\left. + \mathfrak{C}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\left\{-(E+h\nu)t+\left(\mathfrak{M}+\mathfrak{n}\frac{h\nu}{c}\right)\mathfrak{r}\right\}}\right]. \quad (88a)$$

Zur Ermittlung der Streustrahlung können wir nun ähnlich wie bei der Betrachtung der Lichtstreuung von einem Atom verfahren, indem wir einen allgemeinen Dichteausdruck aufstellen, der zu einem bestimmten Anfangszustand des Systems gehört. Wir wollen hier indessen nicht auf die quantitative Seite der Intensitätsfrage[1]) eingehen, sondern nur

[1]) Siehe P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **3**, 405, 1926, wo eine an die Matrixtheorie anlehnende ausführliche Behandlung dieser Frage gegeben ist. Vgl. auch G. Breit, Phys. Rev. **27**, 362, 1926, wo das Intensitätsproblem auf Grund einer an die klassische Elektronentheorie sich anschließenden Korrespondenzbetrachtung behandelt wird.

die Abhängigkeit der Frequenz von der Beobachtungsrichtung untersuchen, die formal den Auswahlregeln für das Auftreten von Spektrallinien entspricht. Wir können uns dann damit begnügen, einen solchen Dichteausdruck zu betrachten, der (einer der Größen $\varrho_{n\,m}$ entsprechend) aus dem allgemeinen Ausdruck hervorgeht, wenn wir anstatt φ eine bestimmte durch (84) und (88) gegebene Lösung $\varphi + \sigma f$ der Wellengleichung (7) und anstatt ψ eine zu einem anderen Zustand gehörige durch (84) und (88a) gegebene Lösung $\psi + \sigma g$ einführen. Wir betrachten also den folgenden Ausdruck:

$$\varrho = -\frac{\varepsilon}{2\mu c^2}\left\{-\frac{h}{2\pi i}\left[\psi'\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \varphi\frac{\partial\psi'}{\partial t} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \sigma\left(\psi'\frac{\partial f}{\partial t} - f\frac{\partial\psi'}{\partial t} + g'\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \varphi\frac{\partial g'}{\partial t}\right)\right]\right\}. \quad (89)$$

Es ist gleich zu bemerken, daß dieser Ausdruck zwei Übergangsmöglichkeiten repräsentiert, die je von einem der beiden in Frage kommenden Zustände ausgehen. In der Tat kommen in demselben die beiden Frequenzen $E - E' + h\nu$ und $E' - E + h\nu$ vor, von denen nach der Quantentheorie die erste einem Übergang von dem Zustand mit der Energie E, während die zweite einem Übergang von dem Zustand mit der Energie E' entspricht. Indem wir den erstgenannten Zustand als Anfangszustand wählen, wollen wir nur Glieder mit der Frequenz $E - E' + h\nu$ in Betracht ziehen.

Wie man sieht, setzen sich die Ausdrücke (89) aus Gliedern von der Form

$$a\,e^{2\pi i\,[\omega t + (\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})]}$$

zusammen, wo a und ω Konstanten sind und $\mathfrak{s}$ einen konstanten Vektor bezeichnet. Indem wir die entsprechenden Ausdrücke für die Potentiale bilden, wollen wir annehmen, daß die Dimensionen des dem Elektron zur Verfügung stehenden Gebietes klein sind im Vergleich zu der Entfernung r zwischen dem festen Punkte und dem Aufpunkt. Die Potentiale haben dann nach (38) folgende Form:

$$\frac{a}{r}\,e^{2\pi i\,\omega\,(t - r/c)}\int e^{2\pi i\left(\mathfrak{s} + \frac{\omega\,\mathfrak{n}'}{c}\right)\mathfrak{r}}\,dv,$$

wo der Einheitsvektor $\mathfrak{n}'$ die Beobachtungsrichtung bezeichnet. Offenbar liefert dieses Integral bei gegebenen $\mathfrak{s}$ und ω nur für solche Richtungen merkliche Beiträge zu dem Felde, wo der $\mathfrak{r}$ enthaltende Exponent sehr nahe bei Null liegt, wo also

$$\mathfrak{n}' = -\frac{c}{\omega}\,\mathfrak{s} \quad (90)$$

ist. Da $\mathfrak{n}'$ einen Einheitsvektor bedeutet, kann diese Bedingung nur dann erfüllt werden, wenn

$$c^2 \mathfrak{s}^2 = \omega^2. \tag{91}$$

Nach (89) haben wir es nun erstens mit Gliedern zu tun, die zu dem ungestörten Elektron gehören, und wo

$$\omega = \frac{E - E'}{h}, \quad \mathfrak{s} = -\frac{\mathfrak{M} - \mathfrak{M}'}{h}.$$

Nach (91) muß also hier gelten

$$c^2 (\mathfrak{M} - \mathfrak{M}')^2 = (E - E')^2,$$

eine Bedingung, die auf Grund von (85) nur dann erfüllt ist, wenn

$$\mathfrak{M}' = \mathfrak{M}, \qquad E' = E,$$

worin eben die Tatsache zum Ausdruck kommt, daß ein freies Elektron nicht strahlen kann. Für die Störungsglieder bekommen wir

$$\omega = \frac{E - E'}{h} + \nu, \quad \mathfrak{s} = -\frac{1}{h}\left(\mathfrak{M} - \mathfrak{M}' + \mathfrak{n}\frac{h\nu}{c}\right),$$

und also folgt, wenn wir die Frequenz ω des gestreuten Lichtes mit ν' bezeichnen,

$$\mathfrak{M} + \mathfrak{n}\frac{h\nu}{c} = \mathfrak{M}' + \mathfrak{n}'\frac{h\nu'}{c}, \quad E + h\nu = E' + h\nu', \tag{92}$$

welches eben die wohlbekannten, von Compton und Debye gegebenen Bedingungen für die Beziehung zwischen den Frequenzen und Richtungen des primären und sekundären Lichtes beim Comptoneffekt sind.

Die auf den vorhergehenden Seiten skizzierte Darstellung des Comptoneffekts hat, wie man sieht, in formaler Hinsicht große Ähnlichkeit mit der Theorie der Gitterreflexion, indem die Kombination von zwei de Broglieschen Wellen zu einer gitterartigen Elektrizitätsverteilung führt, welche das einfallende Licht selektiv reflektiert. Durch diese Darstellung sind wir zu einer korrespondenzmäßigen Deutung gelangt von der mittels der Einsteinschen Lichtquantenhypothese vorhergesagten eigentümlichen Kopplung der Richtungen der einfallenden und gestreuten Strahlung und des photoelektrisch befreiten Elektrons, die von Geiger und Bothe und Compton experimentell nachgewiesen wurde, welche auf ähnliche Annahmen basiert ist wie die korrespondenzmäßige Beschreibung eines von einem Atom emittierten gewöhnlichen Spektrums.

§ 7. Fünfdimensionale Wellenmechanik. In zwei vor kurzem erschienenen Mitteilungen hat der Verfasser [1]) versucht, den Formalismus der Quantentheorie mit der fünfdimensionalen Verallgemeinerung der

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; Nature **118**, 516, 1926

Einsteinschen Relativitätstheorie, die Kaluza vorgeschlagen hat, in Verbindung zu bringen, und neulich hat auch Fock[1]) ähnlichen Bestrebungen Ausdruck gegeben. In Verbindung mit den in der vorliegenden Abhandlung berührten Fragen sollen hier einige Bemerkungen über diese fünfdimensionale Wellenmechanik folgen, wobei wir zeigen werden, wie es von diesem Gesichtspunkt aus möglich ist, das Auftreten von zwei verschiedenen Wellenfunktionen φ und ψ in der korrespondenzmäßigen Behandlung der Wellenmechanik zu beleuchten.

Wir gehen bei der Begründung einer fünfdimensionalen Wellenmechanik von dem Umstand aus, daß die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (2) für die relativistische Elektronenbewegung die Gestalt der Charakteristikengleichung einer fünfdimensionalen Wellengleichung hat[2]). In der Tat geht sie aus der folgenden homogenquadratischen Gleichung

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial x} - \mathfrak{A}_x \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial y} - \mathfrak{A}_y \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \mathfrak{A}_z \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial t} + c\,V \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 + \frac{\mu^2 c^4}{\varepsilon^2}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 = 0 \tag{93}$$

hervor, wo x_0 als Koordinate der fünften Dimension gedeutet wird durch den Ansatz

$$\Omega = -\frac{\varepsilon}{c} x_0 + S(x, y, z, t). \tag{94}$$

Die einfachste zu der Charakteristikengleichung (93) gehörige Wellengleichung lautet

$$\Box U - 2\left(\mathfrak{A} \frac{\partial \operatorname{grad} U}{\partial x_0}\right) - 2\frac{V}{c}\frac{\partial^2 U}{\partial t\, \partial x_0} + \frac{c^2}{\varepsilon^2}\left[\mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - V^2)\right]\frac{\partial^2 U}{\partial x_0^2}. \tag{95}$$

Aus den bekannten Eigenschaften der Charakteristiken wissen wir nun von vornherein, daß die Wellengleichung (95) in der der geometrischen Optik entsprechenden Grenze eben durch die Hamilton-Jacobische Gleichung (93) ersetzt wird.

Die Koeffizienten der Wellengleichung (95) sind von der Größe x_0 unabhängig. Wir können deshalb die allgemeine Lösung dieser Gleichung aus Partikularlösungen von der Form

$$\varphi e^{-i\omega x_0} + \psi e^{i\omega x_0}$$

zusammensetzen, wo φ und ψ x_0 nicht enthalten und wo ω eine beliebige Konstante bezeichnet. Wenn wir nun versuchen, die Gleichung (95) für

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **39**, 226, 1926.

[2]) Über die Bedeutung einer Charakteristikengleichung siehe z. B. J. Hadamard, Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique, Paris 1903.

die Quantentheorie zu verwerten, so werden wir im Anschluß an die Überlegungen des § 1 und nach (94) erwarten, daß die für das Quantenproblem in Betracht kommenden Lösungen in der Nähe der „geometrisch-optischen" Grenze angenähert durch

$$U = e^{\pm \frac{2\pi i}{h} \Omega} \tag{96}$$

dargestellt werden können, wo Ω eine Lösung von (93) ist. Die in Frage stehenden Lösungen sind in diesem Falle nach (94) in x_0 harmonisch mit der Periode hc/ε. Da diese Eigenschaft in ihrer Form nichts mit der Grenze zu tun hat, werden wir dazu geführt, allgemein

$$\omega = \frac{2\pi\varepsilon}{hc} \tag{97}$$

anzunehmen, und also für die allgemeinste in Betracht kommende Lösung von (95) zu setzen:

$$U = \varphi e^{-\frac{2\pi i}{h}\frac{\varepsilon}{c}x_0} + \psi e^{\frac{2\pi i}{h}\frac{\varepsilon}{c}x_0}. \tag{98}$$

Führen wir diesen Ausdruck in (95) ein, so zerfällt diese Gleichung in zwei Gleichungen, eine für φ, die mit (7) übereinstimmt, und eine für ψ, die mit (7 a) übereinstimmt. Daß hierbei nur diejenigen Lösungen dieser Gleichungen berücksichtigt werden sollen, denen eine positive Energie entspricht, bedeutet, daß in der fünfdimensionalen Darstellung der Elektronenbewegung nur solche Wellen in Betracht zu ziehen sind, die eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung in bezug auf die fünfte Dimension haben.

Die in (98) zum Ausdruck kommende Periodizität in x_0, durch welche die Plancksche Konstante in die Wellengleichung (95) eingeführt wird, erlaubt eine einfache geometrische Deutung durch die Annahme, daß der fünfdimensionale Raum in der Richtung von x_0 geschlossen ist, wobei die Lösung (98) der Grundschwingung in x_0 entspricht. Es liegt nahe, das Nichtauftreten einer fünften Koordinate in unseren gewöhnlichen physikalischen Gleichungen mit dieser Vorstellung in Verbindung zu bringen, und diese Gleichungen als über die fünfte Dimension gebildete Mittelwerte von allgemeineren, die fünfte Koordinate enthaltenden Gleichungen zu betrachten. Dementsprechend werden wir bei der Bildung von Ausdrücken zweiten Grades in U (wie die elektrische Dichte), die wir bei der korrespondenzmäßigen Darstellung der Wirkungen eines Elektrons auf die rechte Seite der gewöhnlichen Feldgleichungen zu setzen haben, erst den Mittelwert über die fünfte Dimension nehmen müssen. Hierdurch kommt man, wie wir an dem einfachsten Beispiel der Funktion U^2 zeigen wollen, eben zu Ausdrücken, worin die beiden

Funktionen φ und ψ wie in (18) bilinear eingehen. Nach (98) hat man nämlich

$$U^2 = \varphi^2 e^{-\frac{4\pi i}{h}\frac{\varepsilon}{c}x_0} + 2\varphi\psi + \psi^2 e^{\frac{4\pi i}{h}\frac{\varepsilon}{c}x_0},$$

so daß durch Mittelung hinsichtlich x_0 in der Tat folgt:

$$\overline{U^2} = 2\varphi\psi. \tag{99}$$

Wir sehen, wie die in die gewöhnliche physikalische Beschreibung eingehenden „beobachtbaren" Größen eben die Produkte der konjugierten Wellenfunktionen enthalten, wodurch die charakteristische Dualität der Quantenerscheinungen ihren Ausdruck findet. Durch die Annahme einer solchen Geschlossenheit in der fünften Dimension ergibt sich also nicht nur eine Möglichkeit einer Einführung der Planckschen Konstante in die Theorie, die sich natürlich an das Weltbild der Relativitätstheorie anschließt, sondern sie führt uns auch unmittelbar zu der vierdimensionalen korrespondenzmäßigen Darstellung des Einelektronenproblems auf Grund der Wellenmechanik.

Kopenhagen, Univers. Institut for teoretisk Fysik, 4. Dez. 1926.

Nachtrag zur Korrektur.

Nach dem Einsenden der vorliegenden Arbeit ist mir die von Gordon gegebene ausführliche Behandlung des Comptoneffekts auf Grundlage der Schrödingerschen Theorie (ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926) zu Gesicht gekommen, worin er auch zu den oben in § 2 entwickelten relativistischen Ausdrücken für elektrische Dichte und Stromvektor gelangt ist. An ihn anschließend hat dann Schrödinger in einer eben erschienenen Abhandlung (Ann. d. Phys. **82**, 257, 1927) eine einfache geometrische Interpretation der wellenmechanischen Theorie des Comptoneffekts gegeben, die den hier in § 6 mitgeteilten Überlegungen nahesteht, ohne daß jedoch zu den allgemeinen Fragen der Quantentheorie Stellung genommen wird. Letzteres gilt auch von der gleichzeitig erschienenen Abhandlung von Schrödinger (Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927) über das wellenmechanische Energie-Impulsprinzip, wo ähnliche Fragen behandelt werden, wie in der in der Einleitung angekündigten Arbeit des Verfassers.

Ich möchte auch die Gelegenheit benutzen, darauf hinzuweisen, daß Epstein (Proc. Nat. Acad. **12**, 634, 1926) den normalen Zeemaneffekt in ähnlicher Weise wie oben § 4 behandelt hat, und daß Fermi (Nature, 18. Dez. 1926) eine Berechnung des magnetischen Moments eines in einem Magnetfeld sich befindenden zentralsymmetrischen Atoms mitgeteilt hat, die den Ausführungen in § 4 nahesteht.

Zur Theorie des Photoeffekts.

Von **Guido Beck** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

Es wird gezeigt, daß sich die Theorie des lichtelektrischen Effekts aus der Schrödingerschen Wellengleichung deduzieren läßt. Es ergibt sich die Einsteinsche Gleichung und die räumliche Verteilung der austretenden Photoelektronen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Ferner ergibt sich auch eine Deutung der Wienerschen Versuche.

§ 1. **Die Problemstellung.** Wir betrachten ein Atom im Felde der elektromagnetischen Strahlung. Wir denken dabei in erster Linie an ein Wasserstoffatom, doch sollen unsere Ansätze von dieser speziellen Annahme frei bleiben und infolgedessen allgemein gelten. Die Strahlung repräsentieren wir durch eine ebene, linear polarisierte Welle. Dieser Ansatz bringt aber zunächst einige Schwierigkeiten mit sich. Wenn nämlich das Photoelektron das Atom verläßt, so wird es bei dieser Annahme noch immer dem Einfluß der Welle unterliegen und mit der Zeit eine Reihe von Comptonstreuungen erfahren. Wir werden also bei unseren Ansätzen eine Kombination von Photoeffekt mit nachfolgendem Comptoneffekt erhalten. Um diese unerwünschte Komplikation zu vermeiden, nehmen wir an, daß die einfallende Welle so schwach sei, daß die durch sie hervorgerufene Beeinflussung der Translationsbewegung eines Elektrons nicht merklich wird. Dadurch wird zwar auch der Photoeffekt nur sehr selten eintreten, am Mechanismus des Einzelprozesses wird dadurch offenbar nichts Wesentliches geändert. Die Annahme, daß die einfallende Welle sehr schwach sei, bewirkt also, daß die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Quantenprozesses sehr klein werde. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Prozesse (Photoeffekt und Comptoneffekt) nacheinander an demselben Elektron eintreten, wird dann in unserer Näherung nicht mehr bemerkbar.

Für ein einzelnes Elektron unseres Atoms lautet die Wellengleichung[1]):

$$\Box\psi \mp \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \sum_i \frac{e a_i}{c}\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right) + \frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{V^2}{c^2} - \sum_i \frac{e^2 a_i^2}{c^2} - m^2c^2\right)\psi = 0, \quad (1)$$

wobei wir zu setzen haben $a_0 = a_2 = a_3 = 0$; $a_1 = a \cdot e^{2\pi i\nu\left(t - \frac{z}{c}\right)}$ wenn wir die z-Achse mit der Wellennormalen zusammenfallen lassen

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 133, 1926.

und den elektrischen Vektor in der xz-Ebene voraussetzen. Wenn wir uns gleichzeitig auf die linearen Glieder in den Potentialen beschränken, lautet die Gleichung (1) für unseren Fall:

$$\Box\psi + \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{ea}{c}e^{2\pi i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) - \frac{4\pi^2}{h^2}m^2c^2\psi = 0. \quad (2)$$

§ 2. Die Lösung der Differentialgleichung (2). Setzen wir in (2) $a = 0$, so geht die Gleichung in die Wellengleichung des ungestörten Atoms über:

$$\Box\psi + \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{V}{c^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \frac{4\pi^2}{h^2}m^2c^2\psi = 0. \quad (3)$$

(3) werde durch ein System von diskreten Eigenfunktionen

$$\psi_k = u_k \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_k)t}$$

mit den Energieeigenwerten E_k gelöst, an das sich eine kontinuierliche Schar von Eigenfunktionen

$$\varphi = f \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + F)t},$$

mit dem Energieparameter $F > 0$, anschließe. Wir machen ferner die offenbar physikalisch begründete Annahme, daß die u_k im Unendlichen stärker gegen Null gehen als die f. Die E_k seien negativ und es gelte $\lim_{k\to\infty} E_k = 0$.

Unterdrücken wir in (2) auch noch das Glied mit V, was in großer Entfernung vom Atom offenbar gestattet ist, so erhalten wir die Wellengleichung für die Translationsbewegung:

$$\Box\psi - \frac{4\pi^2}{h^2}m^2c^2\psi = 0. \quad (4)$$

Wir lösen nun (2) durch den Ansatz:

$$\psi = \psi_k + \varepsilon\psi^*, \quad (5)$$

wobei ε eine kleine Größe darstellt, auf deren physikalische Bedeutung wir noch zu sprechen kommen. (5) in (2) eingesetzt, ergibt, wenn wir berücksichtigen, daß ψ_k der Gleichung (3) genügt,

$$\Box\psi^* + \frac{4\pi i}{h}\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi^*}{\partial t} - \frac{4\pi^2}{h^2}m^2c^2\psi^* = -\frac{4\pi i}{h}\frac{ea}{\varepsilon\cdot c}e^{2\pi i\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}\frac{\partial\psi_k}{\partial x}. \quad (6)$$

Für die Zeitabhängigkeit ergibt sich zunächst

$$\psi^* = u^* e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E^*)t},$$

woraus wir schließen:

$$E^* = E_k + h\cdot\nu. \quad (7)$$

Für u^* erhalten wir die Differentialgleichung:

$$\Delta u^* + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E^* - V)u^* = -\frac{4\pi i}{h} \cdot \frac{ea}{\varepsilon c} e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} z} \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x}. \quad (8)$$

Die linke Seite von (8) stimmt, wie man sich durch Ausführung der Differentiation nach t leicht überzeugt, mit (3), der Wellengleichung des ungestörten Atoms, überein. Die Lösungen der zu (8) zugehörigen homogenen Differentialgleichung sind uns also bekannt. Wir haben nun, nachdem wir oben angenommen haben, daß (3) ein diskretes und ein Streckenspektrum besitzt, zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Der Parameter E^* von u^* fällt ins diskrete Gebiet der Eigenwerte, oder

b) E^* fällt ins Streckenspektrum.

Bei unseren Voraussetzungen wird, wenn wir (7) berücksichtigen, der Fall a) oder b) eintreten, je nachdem $E^* \lesseqgtr 0$ ist, d. h. je nachdem ob

$$h \cdot \nu \lesseqgtr E_k. \quad (9)$$

Im Falle a) läßt sich die Lösung von (8) bekanntlich durch eine Reihe nach den Eigenfunktionen entwickeln, im Falle b) durch ein Integral, in dessen Integranden die rechte Seite von (8) und eine Lösung f der homogenen Gleichung steht. In jedem Falle kann man noch eine Lösung der homogenen Gleichung addieren.

§ 3. Diskussion der Lösung. Wir wollen nun untersuchen, was die Lösung (5) physikalisch aussagt. Dabei haben wir wieder zwischen den Fällen a) und b) zu unterscheiden. Im Falle a) bleibt E^* negativ, der ungestörte Eigenwert E_k wird etwas modifiziert. Das Atom gerät lediglich durch die einfallende Welle in erzwungene Schwingungen, die die Erscheinung der Dispersion verursachen. Dieser Fall ist in der oben zitierten Arbeit von Schrödinger untersucht worden und braucht uns daher hier nicht zu beschäftigen. Es sei nur erwähnt, daß Schrödinger die Wirkung der Welle auf das Atom in etwas anderer Weise darstellt, was aber im Prinzip nichts am Resultat ändert.

Für uns von Bedeutung ist der Fall b). E^* wird dann positiv und die Gleichung (2) bzw. (8) geht in großer Entfernung vom Atom in die Wellengleichung für die Trägheitsbewegung über. In (5) überwiegt dann trotz der Kleinheit von ε der zweite Summand, da u_k gegen den Rand sehr schnell abnimmt. Unser betrachtetes Elektron wird in diesem Falle das Atom verlassen und in hinreichender Entfernung vom Atom eine Translationsbewegung mit der kinetischen Energie E^* ausführen. Dies ist nichts anderes als der Photoeffekt. (7) stellt die bekannte Einsteinsche

Gleichung für den Photoeffekt dar, (9) enthält die Bedingung $h \cdot \nu > E_k$, die für das Zustandekommen des Photoeffekts notwendig ist.

Die Funktion u^*, bzw. deren Quadrat, bestimmt offenbar die statistische Verteilung der austretenden Photoelektronen im Raume. u^* ist durch (8) festgelegt. Es hängt sehr wesentlich von u_k, somit von der räumlichen Orientierung des Atoms ab, ferner von der Polarisationsebene und der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Es ist daher anzunehmen, daß die räumliche Verteilung der austretenden Photoelektronen bei gerichteten Atomen (etwa in einem äußeren Felde oder in Kristallen) andere Richtungseffekte aufweisen wird, als bei ungeordneten Atomen. Dies dürfte vielleicht der Beobachtung zugänglich sein.

Wir wollen nun die Verteilung der Photoelektronen bei ungeordneten Atomen untersuchen. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst (8) für eine beliebige Orientierung des Atoms zu integrieren und dann u^{*2} zu bilden, wobei über alle möglichen Orientierungen des Atoms zu mitteln ist, analog wie bei der Superposition der Intensitäten inkohärenter Strahlung, denn wir haben offenbar anzunehmen, daß die einzelnen Quantenprozesse untereinander nicht gekoppelt sind, d. h. die entsprechenden ψ-Wellen inkohärent sind. Die Verteilung der Photoelektronen ist infolgedessen sehr wesentlich von der Abhängigkeit der u_k von den Polarwinkeln ϑ und φ bedingt und infolgedessen für verschiedene Substanzen verschieden. Um uns aber in erster Näherung über die Verteilung der Photoelektronen zu orientieren, versuchen wir, die ψ-Wellen als kohärent anzusehen. Wir haben dann in (8) anstatt u_k einfach $\overline{u_k}$ einzusetzen. Setzen wir weiter voraus, daß durch die Welle keine merkliche Orientierung der Atome hervorgerufen wird, daß also jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist, so wird $\overline{u_k}$ nur eine Funktion von r allein sein. Führen wir Polarkoordinaten ein, so nimmt (8) die Gestalt an:

$$\frac{\partial^2 \overline{u^*}}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \overline{u^*}}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \overline{u^*}}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial \overline{u^*}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 \overline{u^*}}{\partial \varphi^2}$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E^* - V)\,\overline{u^*} = -\frac{4\pi i}{h}\frac{e a}{\varepsilon c} e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} z}\frac{\partial \overline{u_k}}{\partial r}\sin\vartheta\cos\varphi, \quad (10)$$

wobei φ das Azimut um die z-Achse bezeichnet.

Zu demselben Ansatz würden wir gelangen, wenn wir, unabhängig von der Annahme kohärenter ψ-Wellen, ein Atom betrachten würden, bei dem die u_k nicht merklich von ϑ und φ abhängen, was vielleicht für unmagnetische Atome gestattet ist. Aus (10) folgt nun zunächst für die Abhängigkeit von φ:

$$\overline{u^*} = v \cdot \cos\varphi. \quad (11)$$

Die Verteilung der Photoelektronen besitzt in der Ebene des elektrischen Vektors ein Maximum und nimmt mit $\cos^2\varphi$ ab.

Für die Abhängigkeit von ϑ gilt nach (10) und (11)

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} + v\left\{\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E^* - v)\right\}$$
$$= -\frac{4\pi i}{h}\frac{ea}{\varepsilon c}e^{-\frac{2\pi i r}{c}r\cos\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial \overline{u_k}}{\partial r}. \qquad (12)$$

Man erkennt hieraus zunächst, daß v bei $\vartheta = 0$ bzw. π verschwindet. In der Strahlrichtung treten also keine Photoelektronen aus. Ersetzt man nun in (12) ϑ durch $\pi - \vartheta$, so erkennt man, daß die gesuchte Lösung symmetrisch in bezug auf die Ebene $z = 0$ ist. Der Austritt der Photoelektronen muß somit in bezug auf diese Ebene symmetrisch erfolgen. Den Vergleich mit der Erfahrung werden wir weiter unten (§ 5) durchführen.

§ 4. Die Wienerschen Versuche. Bei den Wienerschen Versuchen mit stehenden Wellen hat sich ergeben, daß nur diejenigen Stellen der Welle chemisch wirksam sind, wo der elektrische Vektor schwingt. Die lichtempfindliche Schicht wird an den Knoten des elektrischen Vektors nicht geschwärzt. Dies ist nach der klassischen Theorie nicht ohne weiteres ersichtlich, da von vornherein nicht einzusehen ist, warum der magnetische Vektor der Lichtwelle keinen Einfluß haben soll. Es soll nun gezeigt werden, daß dies auf Grund der Quantenmechanik zwanglos gedeutet werden kann. Zu diesem Zwecke nehmen wir zunächst an, daß die Wellenlänge des Lichtes groß sei gegen das Gebiet, in dem die Eigenfunktion u_k eines Atoms merklich von Null verschieden ist. Für die Wienerschen Versuche ist dies sicher der Fall. Dann können wir offenbar die Abhängigkeit des Potentials der Welle von der Raumkoordinate vernachlässigen. Für das Potential der stehenden Welle haben wir, wenn wir zur reellen Schreibweise übergehen, zu setzen:

$$a_1 = a\,.\cos 2\pi\nu t\,.\cos\left(\frac{2\pi\nu}{c}z + \delta\right), \qquad (13)$$

(13) in (2) eingesetzt, ergibt zunächst in vollkommen allgemeiner Weise, daß für $\delta = \frac{\pi}{2}$, d. h. wenn sich das Atom im Knoten des elektrischen Vektors befindet, ein Quantenprozeß durch die Welle gar nicht hervorgerufen werden kann, trotzdem der magnetische Vektor dort einen Schwingungsbauch hat. Um die Verhältnisse für $\delta \neq \frac{\pi}{2}$ zu untersuchen,

setzen wir die Lösung der Differentialgleichung (2) wieder in der Gestalt (5) an. Es handelt sich nun darum, die Bedeutung von ε festzustellen. Damit diese Größe überhaupt einen Sinn bekommt, müssen wir zunächst die Lösungen der Wellengleichung in einer willkürlichen, aber ein für allemal festgelegten Weise normieren. Diskrete Eigenfunktionen werden am einfachsten so bestimmt, daß die Orthogonalitätsrelationen auf Eins normiert werden; Lösungen, die dem Streckenspektrum angehören, z. B. dadurch, daß ein beliebiges, aber ein für allemal fest gewähltes Mittel über den ganzen Raum zu Eins gemacht wird. Ist eine derartige Normierung einmal festgesetzt, so ist damit dann auch ε bestimmt. Man erkennt leicht durch Einsetzen von (5) in (2), daß ε proportional der Wellenamplitude a ist. ε^2 ist also offenbar proportional der Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Quantenprozesses, solange wir uns auf kleine ε bzw. a beschränken. Denn die Wahrscheinlichkeit ist für schwache Wellen dem Energietransport der Welle proportional. Für große ε, d. h. starke Wellen gilt dies nicht mehr, wie man daraus erkennt, daß unsere Wahrscheinlichkeit für $a \to \infty$ gegen Eins gehen muß.

Für die Versuche von Wiener besagt dies nun, daß die Schwärzung der lichtempfindlichen Schicht proportional ist dem Quadrat der Schwingungsamplitude des elektrischen Vektors an jeder Stelle. Sie besitzt ein Maximum im Schwingungsbauch des elektrischen Vektors und nimmt mit $\cos^2 \frac{2\pi z}{\lambda}$ gegen den Schwingungsknoten ab, wobei λ die Wellenlänge des Lichts bezeichnet.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Wir wollen nun die in § 3 gewonnenen Resultate mit den experimentellen Befunden von Bubb[1]) und Bothe[2]) vergleichen. Fig. 1 a und 1 b zeigt die Abhängigkeit der Photoelektronenverteilung von φ nach (11) und die diesbezüglichen Beobachtungen von Bubb. In Fig. 1 b scheint die Übereinstimmung befriedigend, nicht aber in Fig. 1 a. Es ist jedoch zu bemerken, daß den Bubbschen Kurven nicht allzuviel Gewicht beigelegt werden darf, da offenbar die Kurven in 1 a und 1 b, die beide demselben Versuch entnommen sind, gleich sein müssen, da keiner der beiden durch die Ebene des magnetischen Vektors getrennten Halbräume vor dem anderen ausgezeichnet sein kann. In Fig. 1 a und 1 b ist dies aber offenkundig nicht der Fall. Innerhalb der hier offenbar ziemlich großen Versuchsfehler geben unsere theore-

[1]) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1924.
[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **26**, 59, 1923.

tischen Kurven jedenfalls die Abhängigkeit der räumlichen Verteilung von φ richtig wieder.

Lediglich der Umstand, daß offenbar auch senkrecht zur Ebene des elektrischen Vektors Photoelektronen austreten, scheint unserer Auffassung zu widersprechen, soweit diese Tatsache nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Wir kommen darauf noch im Zusammenhang mit den jetzt zu besprechenden Bothe schen Resultaten zurück. Die Arbeit von Bothe beweist zunächst, daß in der Strahlrichtung wirklich keine Photoelektronen

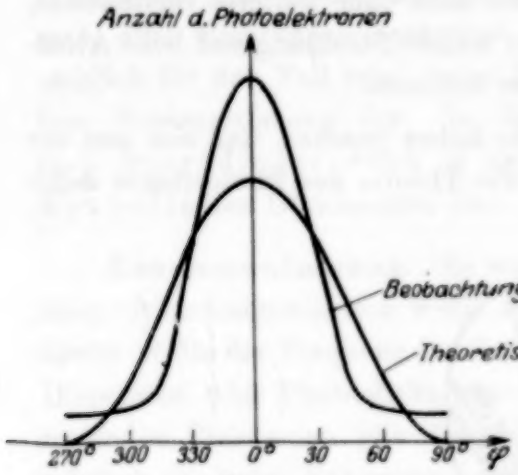


Fig. 1a.

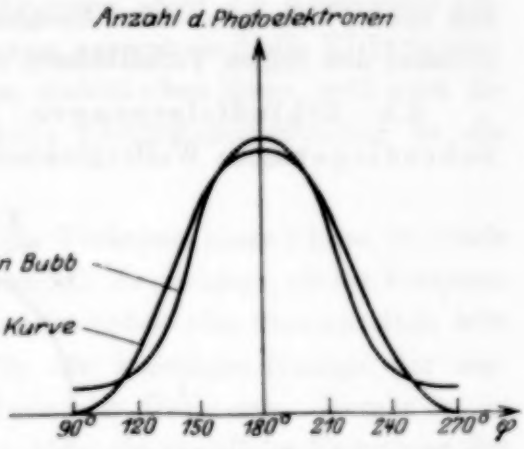


Fig. 1b.

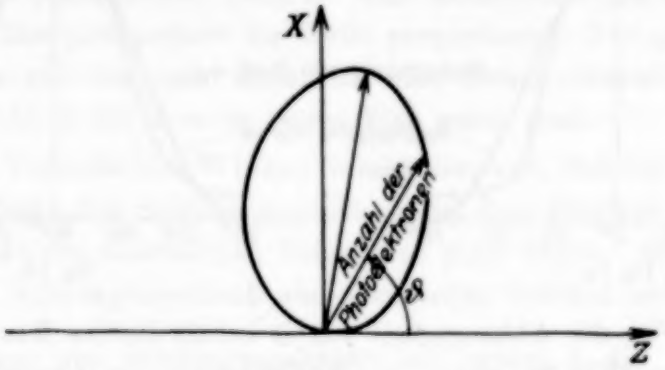
austreten. Für die Abhängigkeit von ϑ erhält Bothe Kurven von folgendem Typus (Fig. 2), wobei der Radiusvektor die Anzahl der in der betreffenden Richtung austretenden Elektronen angibt.

Bothe gibt an, daß die auffallende Asymmetrie mit zunehmender Wellenlänge der auslösenden Strahlung und mit steigender Kernladungszahl der bestrahlten Substanz abnimmt. Für hohe Atomnummern und weiche Strahlung wird also unsere Auffassung bestätigt. Es soll nun gezeigt werden, daß auch die Abweichungen von den theoretisch hergeleiteten Beziehungen quantenmechanisch ohne weiteres verständlich sind. Wir haben zu beachten, daß wir oben die Annahme gemacht haben, die Wellenamplitude sei sehr klein. Um nun die Verhältnisse zu überblicken, die bei großer Wellenamplitude eintreten, wählen wir diese so groß, daß der Einfluß des Atomkerns dagegen klein erscheint. Im Grenzfall gelangen wir so zum Comptoneffekt[1]). Der gesuchte Fall wird also in der

[1]) Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405, 1926. W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926. Bezüglich der räumlichen Verteilung der Rückstoßelektronen bei linear polarisierter Primärstrahlung siehe G. Beck, ZS. f. Phys. **38**, 144, 1926. F. Kirchner, Phys. ZS. **27**, 385, 1926.

Mitte liegen, zwischen dem oben behandelten Falle und dem Compton effekt. Dies bedingt aber gerade die oben erwähnten Abweichungen, die Häufung der Elektronen in der vorderen Halbkugel (Asymmetrie) und das Austreten von Elektronen in der Ebene senkrecht zum elektrischen Vektor. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich dabei nicht um Comptoneffekte handelt, die die Beobachtungen stören, sondern daß der Photoeffekt selber für merkliche Wellenamplituden modifiziert wird, und zwar derart, daß er für den Grenzfall großer Amplituden in den Comptoneffekt übergeht. Es ist nun auch ohne weiteres verständlich, daß unsere oben gemachten Ansätze für weiche Strahlung und hohe Atomnummer den realen Verhältnissen näher kommen.

§ 6. Schlußfolgerungen. Wir haben gesehen, daß sich aus der Schrödingerschen Wellengleichung die Theorie des Photoeffekts dedu-



zieren läßt. Es zeigt sich dabei, daß die Erscheinung des Photoeffekts formal ganz analog der Strahlungsemission in der Maxwellschen Elektrodynamik behandelt werden kann. Wie in der klassischen Theorie die Strahlung eines Dipols durch retardierte Potentiale über die Verteilung der Elektrizität gegeben wird, erhalten wir nach § 2 (8) die räumliche Verteilung der „Elektronenstrahlung" aus einem Integral, in dessen Integranden die Atomkonstellation eingeht. Hier wie dort ist die Lösung bis auf eine Lösung der homogenen Gleichung willkürlich. In der Elektrodynamik heißt dies, daß wir auch dann eine Lösung erhalten, wenn wir uns über die Strahlung unseres Dipols noch eine beliebige von außen kommende Welle superponiert denken. In unserem Falle können wir uns analog immer noch von außen kommende Elektronen mit der kinetischen Energie E^* dazu denken, die den Kern in einer Hyperbel umlaufen.

Wir werden hier wieder zwangsläufig auf die bekannte Analogie zwischen Lichtquanten und Elektronen gestoßen. Bei jedem Einzelprozeß

wird eine Kugelwelle emittiert, die für die Bewegung einer konzentriert zu denkenden Energiemenge maßgebend ist. Über die Richtung des damit verbundenen Impulses erhalten wir in beiden Fällen nur statistische Aussagen. Daraus lassen sich über die Schrödingerschen Vermutungen über die physikalische Bedeutung der Größe ψ bestimmtere Aussagen gewinnen[1]). Man erkennt zunächst, daß ψ nicht die Elektrizitätsdichte in jedem Punkte des Raumes bestimmt, denn der Aussendung eines Elektrons muß offenbar ein gerichteter Ladungsstrom entsprechen, während unsere Lösung der Differentialgleichung (6) eine Kugelwelle darstellt, die sich nach allen Richtungen ausbreitet. Hingegen stellt die Kugelwelle tatsächlich für den Fall sehr vieler Prozesse asymptotisch die Elektrizitäts- bzw. Massenströmung dar. In diesem statistischen Sinne geht auch die nach Schrödinger durch ψ definierte Elektrizitätsverteilung in die Maxwellschen Gleichungen ein.

Zusammenfassung. Es wird das Verhalten eines Atoms im Felde einer elektromagnetischen Welle untersucht. Je nachdem, ob die Frequenz dieser Welle die Frequenz des Serienkopfes unter- oder überschreitet, tritt Dispersion oder Photoeffekt ein. Für die kinetische Energie der austretenden Elektronen gilt die Einsteinsche Gleichung. Ferner ist es möglich, in erster Näherung Aussagen über die räumliche Verteilung der Photoelektronen zu machen, die die Beobachtungen von Bubb und Bothe im großen und ganzen gut wiedergeben. Endlich ergibt sich eine zwangslose Deutung der Wienerschen Versuche mit stehenden Wellen, ohne daß es nötig wäre, über die Art der Vorgänge in der lichtempfindlichen Schicht andere Annahmen zu machen, als daß es sich um Quantenprozesse handelt.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.

Anmerkung bei der Korrektur. Es sei hier auf eine Arbeit von Herrn Wentzel[2]) verwiesen, die mir nach Absendung der vorliegenden Note zur Kenntnis gelangt ist. Herr Wentzel geht in dieser Arbeit von einem ähnlichen Ansatz aus, wie der oben verwendete, und gelangt damit ebenfalls zur Einsteinschen Gleichung und zu der Richtungsabhängigkeit der Photoelektronen von φ bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht. Ich möchte mir hier nur eine Bemerkung zu seiner

[1]) Vgl. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

[2]) G. Wentzel, Zur Theorie des photoelektrischen Effekts. ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926.

Ableitung der Einsteinschen Gleichung gestatten. Herr Wentzel ist der Ansicht, daß die Einsteinsche Gleichung nur näherungsweise gelte, daß aber auch Elektronen mit irgend einer beliebigen Energie austreten können, wenn auch nur sehr selten. Die Energie des Elektrons wird aber offenbar durch die Zeitabhängigkeit der ψ-Welle gegeben, und für diese resultiert auch nach dem Ansatz von Herrn Wentzel

$$\psi \sim e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_k + h\nu)t}.$$

Daraus folgt unmittelbar die strenge Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung.

Die Quantelung des symmetrischen Kreisels nach Schrödingers Undulationsmechanik.

II. Intensitätsfragen [1]).

Von **Hans Rademacher** und **Fritz Reiche** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. November 1926.)

Es werden nach der Methode von Schrödinger die Intensitäten im Rotationsspektrum des symmetrischen Kreisels berechnet.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit [2]) wurden die Energiewerte und die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels auf Grund von Schrödingers Wellenmechanik berechnet. In der folgenden Abhandlung ist auch das Intensitätsproblem für den vorliegenden Fall gelöst.

§ 1. Um die Intensitäten und Auswahlregeln abzuleiten, muß man in bekannter Weise die Heisenberg-Born-Jordanschen Matrizen des elektrischen Moments bilden [3]).

Es seien ξ, η, ζ die Komponenten des (klassisch gebildeten) elektrischen Moments des Kreisels parallel den Hauptträgheitsachsen, bezogen auf ein körperfestes System. Sind $\alpha_1\,\beta_1\,\gamma_1$ die Richtungskosinus der ξ-Achse mit den raumfesten x-, y-, z-Achsen, ebenso $\alpha_2\,\beta_2\,\gamma_2$ bzw. $\alpha_3\,\beta_3\,\gamma_3$ die Richtungskosinus der η- bzw. ζ-Achse mit den raumfesten Achsen, so sind die Komponenten des elektrischen Moments, bezogen auf das raumfeste System:

$$\left.\begin{aligned} x &= \alpha_1\xi + \alpha_2\eta + \alpha_3\zeta, \\ y &= \beta_1\xi + \beta_2\eta + \beta_3\zeta, \\ z &= \gamma_1\xi + \gamma_2\eta + \gamma_3\zeta. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

---

[1]) Erst nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Abhandlung von D. M. Dennison (Phys. Rev. **28**, 318, 1926), in der dieser Verfasser das gleiche Problem nach der Methode von Heisenberg, Born und Jordan behandelt. Die von Dennison bestimmten Energiewerte unterscheiden sich von den unserigen nur um eine von den Quantenzahlen unabhängige Konstante. Seine Intensitätsformeln decken sich mit den unserigen. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch folgender: Dennison schließt aus der Analogie zu den Atomen, daß die 3 Quantenzahlen j, τ, τ' (bei ihm mit m, n, o bezeichnet) entweder alle drei ganzzahlig, oder alle drei halbzahlig sind, während nach unserer Rechnung, die die Form der kinetischen Energie direkt aus der klassischen Mechanik übernimmt, j, τ, τ' zwangläufig ganzzahlig werden. Eine Halbzahligkeit dieser Größen ist wohl erst dann zu erwarten, wenn die Eigenrotationen der Elektronen des Kreiselmoleküls in geeigneter Weise berücksichtigt werden.

[2]) ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926, im folgenden zitiert als I.

[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 741, 755; **80**, 464, 1926.

Die 9 Richtungskosinus $\alpha_1 \dots \gamma_3$ lassen sich in folgender Weise durch die 3 Eulerschen Winkel ϑ (Neigungswinkel), φ (Eigendrehungswinkel), ψ (Präzessionswinkel) ausdrücken [1]):

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_1 &= \cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta,\\
\alpha_2 &= -\sin\varphi\cos\psi - \cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta,\\
\alpha_3 &= \sin\psi\sin\vartheta,\\
\beta_1 &= \cos\varphi\sin\psi + \sin\varphi\cos\psi\cos\vartheta,\\
\beta_2 &= -\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta,\\
\beta_3 &= -\cos\psi\sin\vartheta,\\
\gamma_1 &= \sin\varphi\sin\vartheta,\\
\gamma_2 &= \cos\varphi\sin\vartheta,\\
\gamma_3 &= \cos\vartheta.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Setzt man diese Ausdrücke in (1) ein, so lassen sich die Gleichungen folgendermaßen zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned}
x + iy &= (\xi + i\eta)\cdot\frac{1+\cos\vartheta}{2}\cdot e^{i\varphi+i\psi}\\
&\quad + (\xi - i\eta)\frac{1-\cos\vartheta}{2}\cdot e^{-i\varphi+i\psi} - i\zeta\sin\vartheta\,.\,e^{i\psi},\\
x - iy &= (\xi - i\eta)\cdot\frac{1+\cos\vartheta}{2}\cdot e^{-i\varphi-i\psi}\\
&\quad + (\xi + i\eta)\frac{1-\cos\vartheta}{2}\cdot e^{i\varphi-i\psi} + i\zeta\sin\vartheta\,.\,e^{-i\psi},\\
z &= -i(\xi+i\eta)\cdot\frac{\sin\vartheta}{2}e^{i\varphi} + i(\xi - i\eta)\frac{\sin\vartheta}{2}\cdot e^{-i\varphi} + \zeta.\cos\vartheta.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

§ 2. Die (unnormierten) Eigenfunktionen unseres Problems sind nach I (32):

$$u(d,s,p;t,\varphi,\psi) = \text{const}\,t^{d/2}.(1-t)^{s/2}.F(-p;1+d+s+p;1+d;t).e^{i(\tau\varphi+\tau'\psi)}, \tag{4}$$

wo die F Jacobische Polynome sind, und ferner

$$\left.\begin{aligned}
t &= \frac{1-\cos\vartheta}{2},\\
d &= |\tau-\tau'|;\quad s = |\tau+\tau'|;\quad \begin{pmatrix} p = 0,\,1,\,2,\,3\dots\\ \tau,\,\tau' \text{ ganze Zahlen}\end{pmatrix}.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Vgl. Gans und Weber, Repertorium d. Phys. I, S. 42, 43, 1915, oder Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 1, § 72, 1914.

Ist allgemein q eine der Größen x, y, z oder eine lineare Kombination wie $x \pm i y$, so berechnen sich die entsprechenden Heisenbergschen Matrizenelemente, nach Schrödinger, wie folgt [1]):

$$q[d_1 s_1 p_1;\ d_2 s_2 p_2] = \frac{\int q \cdot u(d_1 s_1 p_1;\ t\,\varphi\,\psi) \cdot \bar{u}(d_2 s_2 p_2;\ t\,\varphi\,\psi) \cdot \varrho \cdot dV}{\sqrt{\left[\int |u|^2 (d_1 s_1 p_1;\ t\,\varphi\,\psi) \cdot \varrho\, dV\right] \cdot \left[\int |u|^2 (d_2 s_2 p_2;\ t\,\varphi\,\psi) \cdot \varrho\, dV\right]}}. \tag{6}$$

Dabei ist in unserem Falle die Dichtigkeitsfunktion ϱ, wie aus I (16 b) ersichtlich, gleich 1. Das Volumenelement dV des Konfigurationsraumes ist [2]):

$$dV = dt\, d\varphi\, d\psi, \tag{7}$$

und die Integrationen in (6) sind nach t von 0 bis 1, nach φ und ψ von 0 bis 2π zu erstrecken. $\bar{u}$ ist die zu u konjugiert komplexe Eigenfunktion.

Ist die Entartung der Kreiselbewegung durch ein der z-Achse paralleles Störfeld aufgehoben, so ist die Energie nach I (30) und I (45) durch die drei ganzzahligen Quantenzahlen j, τ, τ' charakterisiert, wo [vgl. I (28), I (29) und I (48)]

$$\left.\begin{aligned} j = \overset{*}{\tau} + p = \frac{d+s}{2} + p \\ 0 \leqq |\tau'| \leqq j \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Einem bestimmten „Übergang" $j_1 \tau_1 \tau_1' \longrightarrow j_2 \tau_2 \tau_2'$, bei dem sich die Quantenzahlen um

$$j_2 - j_1 = \Delta j; \quad \tau_2 - \tau_1 = \Delta \tau; \quad \tau_2' - \tau_1' = \Delta \tau' \tag{9}$$

ändern, entspricht also ein Übergang des Wertsystems $d_1 s_1 p_1$ in $d_2 s_2 p_2$, bei dem d, s, p die Änderungen:

$$d_2 - d_1 = \Delta d; \quad s_2 - s_1 = \Delta s; \quad p_2 - p_1 = \Delta p \tag{10}$$

erleiden. Auf diesen Übergang bezieht sich das Matrizenelement (6). Der Nenner im Ausdruck (6) dient zur Normierung der Eigenfunktionen auf 1.

Aus später ersichtlichen Gründen (siehe § 4) setzen wir die in (4) offen gelassene Konstante gleich

$$\binom{d+p}{p} = \frac{(d+p)!}{p!\,d!}$$

und schreiben abkürzend:

$$\binom{d+p}{p} \cdot F(-p,\ 1+d+s+p,\ 1+d,\ t) = \Phi(d, s, p, t). \tag{11}$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 464, 1926.

[2]) Vgl. I, S. 451, Anmerkung 1. (Der Faktor 2 kann hier fortgelassen werden.)

Dann werden die Eigenfunktionen:

$$u(d\,s\,p;\ t\,\varphi\,\psi) = t^{d/2}\,.\,(1-t)^{s/2}\,.\,\Phi(d\,s\,p\,t)\,.\,e^{i(\tau\varphi+\tau'\psi)}. \tag{4a}$$

Durch diese von 1 abweichende Normierung werden ersichtlich die Matrizenelemente (6) — eben wegen des in (6) auftretenden Nenners — nicht betroffen.

Beachtet man nun, daß nach (5):

$$\left.\begin{aligned} \frac{1+\cos\vartheta}{2} &= 1-t\,; & \frac{1-\cos\vartheta}{2} &= t\,; \\ \cos\vartheta &= 1-2t\,; & \sin\vartheta &= 2\,t^{1/2}\,.\,(1-t)^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

und definiert die folgenden Integrale:

$$\left.\begin{aligned} P_\varphi &= \frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi} d\varphi\,.\,e^{i\tau_1\varphi - i\tau_2\varphi}, \\ Q_\varphi &= \frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi} d\varphi\,.\,e^{i\varphi + i\tau_1\varphi - i\tau_2\varphi}, \\ R_\varphi &= \frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi} d\varphi\,.\,e^{-i\varphi + i\tau_1\varphi - i\tau_2\varphi}, \\ P_\psi &= \frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi} d\psi\,.\,e^{i\tau_1'\psi - i\tau_2'\psi}, \\ Q_\psi &= \frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi} d\psi\,.\,e^{i\psi + i\tau_1'\psi - i\tau_2'\psi}, \\ R_\psi &= \frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi} d\psi\,.\,e^{-i\psi + i\tau_1'\psi - i\tau_2'\psi}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} J_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}} &= \int_0^1 d\,t\,.\,t^{\frac{d_1+d_2}{2}}\,.\,(1-t)^{\frac{s_1+s_2}{2}}\,.\,\Phi(d_1 s_1 p_1 t)\,.\,\Phi(d_2 s_2 p_2 t), \\ K_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}} &= \int_0^1 d\,t\,.\,t^{\frac{d_1+d_2}{2}+1}\,.\,(1-t)^{\frac{s_1+s_2}{2}}\,.\,\Phi(d_1 s_1 p_1 t)\,.\,\Phi(d_2 s_2 p_2 t), \\ L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}} &= \int_0^1 d\,t\,.\,t^{\frac{d_1+d_2+1}{2}}\,.\,(1-t)^{\frac{s_1+s_2+1}{2}}\,.\,\Phi(d_1 s_1 p_1 t)\,.\,\Phi(d_2 s_2 p_2 t), \\ J_{d\,s\,p} &= \int_0^1 d\,t\,.\,t^{d}\,.\,(1-t)^{s}\,.\,\Phi^2(d\,s\,p\,t), \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

so erhält man aus (3), (6), (7), (4a) und (5a) die Matrizenelemente:

$$\left.\begin{aligned}
(x+iy)[d_1 s_1 p_1 d_2 s_2 p_2] &= (\xi+i\eta)\, Q_\varphi Q_\psi \cdot \frac{(J-K)_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}} \\
&+ (\xi-i\eta)\, R_\varphi Q_\psi \cdot \frac{K_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}} - 2i\xi P_\varphi Q_\psi \cdot \frac{L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}}, \\
(x-iy)[d_1 s_1 p_1 d_2 s_2 p_2] &= (\xi-i\eta)\, R_\varphi R_\psi \cdot \frac{(J-K)_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}} \\
&+ (\xi+i\eta)\, Q_\varphi R_\psi \cdot \frac{K_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}} + 2i\xi P_\varphi R_\psi \cdot \frac{L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}}, \\
z[d_1 s_1 p_1 d_2 s_2 p_2] &= -i(\xi+i\eta) \cdot Q_\varphi P_\psi \cdot \frac{L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}} \\
&+ i(\xi-i\eta) \cdot R_\varphi P_\psi \cdot \frac{L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}} + \xi \cdot P_\varphi P_\psi \cdot \frac{(J-2K)_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}}.
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

§ 3. Die Integrale (12) haben folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned}
P_\varphi &= 1, \text{ wenn } \tau_2 = \tau_1, & P_\psi &= 1, \text{ wenn } \tau_2' = \tau_1', \\
&= 0, \text{ wenn } \tau_2 \neq \tau_1, & &= 0, \text{ wenn } \tau_2' \neq \tau_1', \\
Q_\varphi &= 1, \text{ wenn } \tau_2 = \tau_1 + 1, & Q_\psi &= 1, \text{ wenn } \tau_2' = \tau_1' + 1, \\
&= 0, \text{ wenn } \tau_2 \neq \tau_1 + 1, & &= 0, \text{ wenn } \tau_2' \neq \tau_1' + 1, \\
R_\varphi &= 1, \text{ wenn } \tau_2 = \tau_1 - 1, & R_\psi &= 1, \text{ wenn } \tau_2' = \tau_1' - 1, \\
&= 0, \text{ wenn } \tau_2 \neq \tau_1 - 1, & &= 0, \text{ wenn } \tau_2' \neq \tau_1' - 1.
\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Da nun alle Glieder in $(x+iy)[\ldots]$ den Faktor Q_ψ, alle Glieder in $(x-iy)[\ldots]$ den Faktor R_ψ und alle Glieder in $z[\ldots]$ den Faktor P_ψ besitzen, so ergibt sich nach (15) sofort die folgende bekannte Auswahlregel für τ':

$$\Delta\tau' = \tau_2' - \tau_1' = 0; \pm 1, \quad (16)$$

und zwar verknüpft mit der Polarisationsregel:

$$\left.\begin{aligned}
&\tau_2' = \tau_1' + 1: && (x+iy)[\ldots] \neq 0;\ (x-iy)[\ldots] = 0;\ z[\ldots] = 0, \\
&&& \text{Strahlung links-zirkular, senkrecht zum Felde polarisiert } (\sigma_+\text{-Komponente}), \\
&\tau_2' = \tau_1' - 1: && (x-iy)[\ldots] \neq 0;\ (x+iy)[\ldots] = 0;\ z[\ldots] = 0, \\
&&& \text{Strahlung rechts-zirkular, senkrecht zum Felde polarisiert } (\sigma_-\text{-Komponente}), \\
&\tau_2' = \tau_1': && z[\ldots] \neq 0;\ x[\ldots] = y[\ldots] = 0, \\
&&& \text{Strahlung linear, parallel dem Felde polarisiert } (\pi\text{-Komponente}).
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Ganz analog folgt aus dem Auftreten der Faktoren $P_\varphi Q_\varphi R_\varphi$ in (14) nach (15) die bekannte Auswahlregel für τ:

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = 0; \pm 1, \tag{18}$$

und zwar sind, wie aus (14) ersichtlich, die Übergänge, bei denen $\tau_2 = \tau_1 \pm 1$ ist (positiver, negativer Zweig), mit der senkrecht zur Figurenachse liegenden Komponente des elektrischen Moments (ξ, η) verknüpft, während diejenigen Übergänge, bei denen $\tau_2 = \tau_1$ ist (Nullzweig), zu der Komponente des elektrischen Moments parallel der Figurenachse (ζ) gehören.

Wir erhalten also, je nach den Sprüngen von τ und τ', die folgenden neun Fälle:

1. $\tau_2 = \tau_1 + 1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$s_1 = |\tau_1 + \tau_1'|; \quad s_2 = |\tau_2 + \tau_2'| = |\tau_1 + \tau_1' + 2|,$$
$$d_1 = |\tau_1 - \tau_1'|; \quad d_2 = |\tau_2 - \tau_2'| = |\tau_1 - \tau_1'| = d_1,$$

also:

$$\left.\begin{aligned} \Delta d = 0; \quad \Delta s &= +2, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \geqq 0; & \Delta^* \tau &= +1, \\ &= -2, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' < -1; & \Delta^* \tau &= -1, \\ &= 0, \quad \text{wenn } \tau_1 + \tau_1' = -1; & \Delta^* \tau &= 0. \end{aligned}\right\}$$

$$(x - iy)[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = 0,$$

$$(x + iy)[\ldots] = 2x[\ldots] = 2iy[\ldots] = (\xi + i\eta) \cdot \frac{(J-K)_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_2 s_2 p_2}}}{\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}}.$$

Gebraucht werden also hier außer $J_{d,s,p}$, das stets auftritt, die Integrale:

$$(J-K)_{\substack{d_1; s_1; p_1 \\ d_1; s_1 \pm 2; p_2}} \quad \text{und} \quad (J-K)_{\substack{d_1; s_1; p_1 \\ d_1; s_1; p_2}}.$$

2. $\tau_2 = \tau_1 - 1; \quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$\left.\begin{aligned} \Delta d = 0; \quad \Delta s &= +2, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \leqq 0; & \Delta^* \tau &= +1, \\ &= -2, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' > 1; & \Delta^* \tau &= -1, \\ &= 0, \quad \text{wenn } \tau_1 + \tau_1' = 1; & \Delta^* \tau &= 0. \end{aligned}\right\}$$

$$(x + iy)[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = 0,$$

$$(x - iy)[\ldots] = 2x[\ldots] = -2iy[\ldots] = (\xi - i\eta) \cdot \frac{J-K}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht werden hier:

$$(J-K)_{\substack{d_1; s_1; p_1 \\ d_1; s_1 \pm 2; p_2}} \quad \text{und} \quad (J-K)_{\substack{d_1; s_1; p_1 \\ d_1; s_1; p_2}}.$$

3. $\tau_2 = \tau_1 + 1; \quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$\left.\begin{aligned} \Delta s = 0; \quad \Delta d &= +2, \text{ wenn } \tau_1 - \tau_1' \geqq 0; & \Delta^* \tau &= +1, \\ &= -2, \text{ wenn } \tau_1 - \tau_1' < -1; & \Delta^* \tau &= -1, \\ &= 0, \quad \text{wenn } \tau_1 - \tau_1' = -1; & \Delta^* \tau &= 0. \end{aligned}\right\}$$

$$(x + iy)[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = 0,$$

$$(x - iy)[\ldots] = 2x[\ldots] = -2iy[\ldots] = (\xi + i\eta) \cdot \frac{K}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht werden hier:

$$K_{\substack{d_1 ; s_1 ; p_1 \\ d_1 \pm 2 ; s_1 ; p_2}} \quad \text{und} \quad K_{\substack{d_1 ; s_1 ; p_1 \\ d_1 ; s_1 ; p_2}}.$$

4. $\tau_2 = \tau_1 - 1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$\left.\begin{aligned} \Delta s = 0; \quad \Delta d &= +2, \text{ wenn } \tau_1 - \tau_1' \leqq 0; & \Delta^* \tau &= +1, \\ &= -2, \text{ wenn } \tau_1 - \tau_1' > +1; & \Delta^* \tau &= -1, \\ &= 0, \quad \text{wenn } \tau_1 - \tau_1' = +1; & \Delta^* \tau &= 0. \end{aligned}\right\}$$

$$(x - iy)[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = 0,$$

$$(x + iy)[\ldots] = 2x[\ldots] = 2iy[\ldots] = (\xi - i\eta) \cdot \frac{K}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht werden hier:

$$K_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 \pm 2 ; s_1 p_2}} \quad \text{und} \quad K_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 s_1 p_2}}.$$

5. $\tau_2 = \tau_1 + 1; \quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$\left.\begin{aligned} \Delta s = +1; \ \Delta d = +1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \geqq 0 \text{ und } \tau_1 - \tau_1' \geqq 0; & \Delta^* \tau &= +1, \\ \Delta s = +1; \ \Delta d = -1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \geqq 0 \text{ und } \tau_1 - \tau_1' < 0; & \Delta^* \tau &= 0, \\ \Delta s = -1; \ \Delta d = +1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' < 0 \text{ und } \tau_1 - \tau_1' \geqq 0; & \Delta^* \tau &= 0, \\ \Delta s = -1; \ \Delta d = -1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' < 0 \text{ und } \tau_1 - \tau_1' < 0; & \Delta^* \tau &= -1. \end{aligned}\right\}$$

$$x[\ldots] = y[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = -i(\xi + i\eta) \cdot \frac{L}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht werden hier:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 \pm 1 ; s_1 \pm 1 ; p_2}} \quad \text{(alle 4 Kombinationen der Vorzeichen!).}$$

6. $\tau_2 = \tau_1 - 1; \quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$\left.\begin{aligned} \Delta s = +1; \ \Delta d = +1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \gtrless 0; \ \tau_1 - \tau_1' \lessgtr 0; & \Delta^* \tau &= +1, \\ \Delta s = +1; \ \Delta d = -1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \gtrless 0; \ \tau_1 - \tau_1' > 0; & \Delta^* \tau &= 0, \\ \Delta s = -1; \ \Delta d = +1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' > 0; \ \tau_1 - \tau_1' \gtrless 0; & \Delta^* \tau &= 0, \\ \Delta s = -1; \ \Delta d = -1, &\text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' > 0; \ \tau_1 - \tau_1' > 0; & \Delta^* \tau &= -1. \end{aligned}\right\}$$

$$x[\ldots] = y[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = i(\xi - i\eta) \cdot \frac{L}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht werden hier:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 \pm 1; s_1 \pm 1; p_2}} \quad \text{(alle 4 Kombinationen!).}$$

7. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta s = +1, \Delta d = +1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \geqq 0; \ \tau_1 - \tau_1' \lesseqgtr 0; \ \Delta^* \tau = +1, \\
&\Delta s = +1, \Delta d = -1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \geqq 0; \ \tau_1 - \tau_1' > 0; \ \Delta^* \tau = 0, \\
&\Delta s = -1, \Delta d = +1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' < 0; \ \tau_1 - \tau_1' \lesseqgtr 0; \ \Delta^* \tau = 0, \\
&\Delta s = -1, \Delta d = -1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' < 0; \ \tau_1 - \tau_1' > 0; \ \Delta^* \tau = -1.
\end{aligned}\right\}$$

$$(x - iy)[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = 0,$$

$$(x + iy)[\ldots] = 2x[\ldots] = 2iy[\ldots] = -2i\xi \cdot \frac{L}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht werden hier:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 \pm 1; s_1 \pm 1; p_2}} \quad \text{(alle 4 Kombinationen!).}$$

8. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta s = +1, \Delta d = +1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \lesseqgtr 0; \ \tau_1 - \tau_1' \geqq 0; \ \Delta^* \tau = +1, \\
&\Delta s = +1, \Delta d = -1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' \lesseqgtr 0; \ \tau_1 - \tau_1' < 0; \ \Delta^* \tau = 0, \\
&\Delta s = -1, \Delta d = +1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' > 0; \ \tau_1 - \tau_1' \geqq 0; \ \Delta^* \tau = 0, \\
&\Delta s = -1, \Delta d = -1, \text{ wenn } \tau_1 + \tau_1' > 0; \ \tau_1 - \tau_1' < 0; \ \Delta^* \tau = -1.
\end{aligned}\right\}$$

$$(x + iy)[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = 0,$$

$$(x - iy)[\ldots] = 2x[\ldots] = -2iy[\ldots] = 2i\xi \cdot \frac{L}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht wird hier:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 \pm 1; s_1 \pm 1; p_2}} \quad \text{(alle 4 Kombinationen!).}$$

9. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$\Delta s = 0; \quad \Delta d = 0; \quad \Delta^* \tau = 0,$$

$$x[\ldots] = y[\ldots] = 0; \quad z[\ldots] = \xi \cdot \frac{J - 2K}{\sqrt{\ldots}}.$$

Gebraucht wird hier:

$$(J - 2K)_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1 s_1 p_2}}.$$

§ 4. Die in der vorangehenden Übersicht als „gebraucht" bezeichneten Integrale, die durch Spezialisierung und Kombination der all-

gemeinen Integrale (13) entstehen, stellen wir hier noch einmal zusammen. Ihre Berechnung erfolgt in diesem Paragraphen.

$$\left.\begin{array}{c|c|c} J_{d\,s\,p} & K_{\substack{d_1\,s_1\,p_1\\ d_1\,s_1\,p_2}} & L_{\substack{d_1\,s_1\,p_1\\ d_1\pm 1;\,s_1\pm 1;\,p_2}} \\ (J-K)_{\substack{d_1\,s_1\,p_1\\ d_1\,s_1\,p_2}} & K_{\substack{d_1\,s_1\,p_1\\ d_1\pm 2;\,s_1;\,p_2}} & \\ (J-K)_{\substack{d_1\,s_1\,p_1\\ d_1;\,s_1\pm 2;\,p_2}} & (J-2K)_{\substack{d_1\,s_1\,p_1\\ d_1\,s_1\,p_2}} & \end{array}\right\} \quad (19)$$

Für die in (11) eingeführten Funktionen

$$\Phi(d, s, p; t) = \binom{d+p}{p} F(-p,\ 1+d+s+p,\ 1+d;\ t). \quad (20)$$

$$p, d, s \geqq 0 \text{ ganzzahlig}$$

gilt die Symmetrieformel

$$\Phi(d, s, p; t) = (-1)^p\, \Phi(s, d, p;\ 1-t). \quad (21)$$

Beweis: Nach Gauß ist[1])

$$F(\alpha, \beta, \gamma; t) = \frac{\Gamma(\gamma)\,\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\,\Gamma(\gamma-\beta)} F(\alpha, \beta, \alpha+\beta+1-\gamma;\ 1-t)$$

$$+ \frac{\Gamma(\gamma)\,\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\beta)} (1-t)^{\gamma-\alpha-\beta}\cdot t^{1-\gamma} F(1-\alpha, 1-\beta, \gamma+1-\alpha-\beta;\ 1-t).$$

Setzen wir $\alpha = -p$, so wird $\frac{1}{\Gamma(\alpha)} = 0$, also

$$F(-p, \beta, \gamma; t) = \frac{\Gamma(\gamma)\,\Gamma(\gamma+p-\beta)}{\Gamma(\gamma+p)\,\Gamma(\gamma-\beta)} F(-p, \beta, -p+\beta+1-\gamma;\ 1-t)$$

$$= \frac{\Gamma(\gamma)(\gamma-\beta)(\gamma-\beta+1)\ldots(\gamma-\beta+p-1)}{\Gamma(\gamma+p)} F(-p, \beta, -p+\beta+1-\gamma;\ 1-t),$$

und folglich

$$\frac{\Gamma(\gamma+p)}{\Gamma(\gamma)} F(-p, \beta, \gamma; t)$$

$$= (-1)^p (\beta-\gamma-p+1)\ldots(\beta-\gamma-1)(\beta-\gamma) F(-p, \beta, -p+\beta+1-\gamma;\ 1-t)$$

$$= (-1)^p \frac{\Gamma(\beta-\gamma+1)}{\Gamma(\beta-\gamma-p+1)} F(-p, \beta, -p+\beta+1-\gamma;\ 1-t),$$

speziell für $\beta = 1+d+s+p$, $\gamma = 1+d$ also:

$$\frac{(p+d)!}{d!} F(-p, 1+d+s+p, 1+d; t) = (-1)^p \frac{(p+s)!}{s!} F(-p, 1+d+s+p, 1+s;\ 1-t),$$

woraus durch Division mit $p!$ die behauptete Gleichung (21) hervorgeht.

---

[1]) C. F. Gauß, Allgemeine Untersuchungen über die unendliche Reihe $1 + \frac{\alpha\beta}{1\cdot\gamma} x + \cdots$, übersetzt von H. Simon. Berlin 1888. Formel (87).

Die Formeln für „benachbarte" hypergeometrische Funktionen kann man sämtlich auf die Funktionen $\Phi(d,s,p;\,t)$ übertragen. Wir brauchen nur die beiden folgenden:

$$\Phi(d,s,p;\,t) = \frac{p+d}{1+d+s+2p}\,\Phi(d,s+1,p-1;\,t) + \frac{1+d+s+p}{1+d+s+2p}\,\Phi(d,s+1,p;\,t), \tag{22}$$

$$\Phi(d,s,p;\,t) = -\frac{p+s}{1+d+s+2p}\,\Phi(d+1,s,p-1;\,t) + \frac{1+d+s+p}{1+d+s+2p}\,\Phi(d+1,s,p;\,t). \tag{23}$$

Die Formel (22) folgt aus der Gaußschen[1]):

$$0 = (\beta-\alpha)F(\alpha,\beta,\gamma;\,t) + \alpha F(\alpha+1,\beta,\gamma;\,t) - \beta F(\alpha,\beta+1,\gamma;\,t),$$

unmittelbar durch Eintragen der Werte $\alpha = -p$, $\beta = 1+d+s+p$, $\gamma = 1+d$ und durch Heranziehung der Definition (20). Gleichung (23) geht aus (22) auf Grund der Symmetrieformel (21) hervor.

Es gilt ferner die folgende Orthogonalitätsformel (vgl. I, Anhang II, Nr. 2):

$$\int_0^1 t^d(1-t)^s\,\Phi(d,s,p_1;\,t)\,\Phi(d,s,p_2;\,t)\,dt = 0 \quad \text{für} \quad p_1 \neq p_2. \tag{24}$$

Für $p_1 = p_2 = p$ dagegen, unter Berücksichtigung der Normierung in (20):

$$J_{dsp} = \int_0^1 t^d\,.\,(1-t)^s\,.\,\Phi^2(dsp;\,t)\,dt = \frac{(d+p)!\;(s+p)!}{(1+d+s+2p)\,p!\,(d+s+p)!}. \tag{25}$$

Mit diesen Hilfsmitteln gehen wir an die Bestimmung der benötigten Integrale. Es handelt sich nach (13) und (19) im wesentlichen um folgende:

$$\left.\begin{aligned} K_{\substack{d_1 s_1 p_1\\ d_2 s_2 p_2}} &= \int_0^1 t^{\frac{d_1+d_2}{2}+1}(1-t)^{\frac{s_1+s_2}{2}}\,\Phi(d_1,s_1,p_1)\,\Phi(d_2,s_2,p_2)\,dt,\\ (J-K)_{\substack{d_1 s_1 p_1\\ d_2 s_2 p_2}} &= \int_0^1 t^{\frac{d_1+d_2}{2}}(1-t)^{\frac{s_1+s_2}{2}+1}\,\Phi(d_1,s_1,p_1)\,\Phi(d_2,s_2,p_2)\,dt,\\ L_{\substack{d_1 s_1 p_1\\ d_2 s_2 p_2}} &= \int_0^1 t^{\frac{d_1+d_2+1}{2}}(1-t)^{\frac{s_1+s_2+1}{2}}\,\Phi(d_1,s_1,p_1)\,\Phi(d_2,s_2,p_2)\,dt \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

für gewisse Werte der d und s und für alle p.

[1]) Gauß, l. c., Formel (2).

I: Das Integral $J - K$.

Ia) $\Delta s = s_2 - s_1 = 2, \quad d_1 = d_2 = d.$

$$(J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_2}} = \int_0^1 t^d (1-t)^{s_2} \Phi(d, s_1, p_1)\, \Phi(d, s_2, p_2)\, dt. \tag{27}$$

Wenn wir die Formel (22) auf ihre eigene rechte Seite anwenden, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}\Phi(d,s,p) = {} & \frac{(p+d)(p+d-1)}{(1+d+s+2p)(d+s+2p)}\,\Phi(d,s+2,p-2)\\ & + \frac{(p+d)(1+d+s+p)}{(1+d+s+2p)(d+s+2p)}\,\Phi(d,s+2,p-1)\\ & + \frac{(1+d+s+p)(p+d)}{(1+d+s+2p)(2+d+s+2p)}\,\Phi(d,s+2,p-1)\\ & + \frac{(1+d+s+p)(2+d+s+p)}{(1+d+s+2p)(2+d+s+2p)}\,\Phi(d,s+2,p).\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Diese Formel wenden wir auf $\Phi(d, s_1, p_1)$ in (27) an, wobei wir noch die beiden mittleren Glieder rechts in (28) zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned}&(J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_2}}\\ &= \frac{(p_1+d)(p_1+d-1)}{(1+d+s_1+2p_1)(d+s_1+2p_1)}\int_0^1 t^d(1-t)^{s_2}\Phi(d,s_2,p_1-2)\,\Phi(d,s_2,p_2)\,dt\\ &+ \frac{2(p_1+d)(1+d+s_1+p_1)}{(d+s_1+2p_1)(2+d+s_1+2p_1)}\int_0^1 t^d(1-t)^{s_2}\Phi(d,s_2,p_1-1)\,\Phi(d,s_2,p_2)\,dt\\ &+ \frac{(1+d+s_1+p_1)(2+d+s_1+p_1)}{(1+d+s_1+2p_1)(2+d+s_1+2p_1)}\int_0^1 t^d(1-t)^{s_2}\Phi(d,s_2,p_1,)\,\Phi(d,s_2,p_2)\,dt.\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Aus (29) folgt unter Beachtung von (24):

$$\left.\begin{aligned}(J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_2}} &\neq 0 \quad \text{nur für} \quad p_2 = \begin{cases} p_1-2\\ p_1-1,\\ p_1\end{cases}\\ (J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_2}} &= 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1-2 \text{ und } p_2 > p_1.\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

1. $p_2 = p_1 - 2$.

Dann liefert (29) in Verbindung mit (24) und (25):

$$J-K=\frac{(p_1+d)(p_1+d-1)}{(1+d+s_1+2p_1)(d+s_1+2p_1)}\cdot\frac{(d+p_2)!\ (s_2+p_2)!}{(1+d+s_2+2p_2)\,p_2!\ (d+s_2+p_2)!}$$

oder

$$(J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_1-2}} = \frac{(d+p_1)!\ (s_2+p_2)!}{(d+s_1+2p_1-1)(d+s_1+2p_1)(d+s_1+2p_1+1)(d+s_2+p_2)!\ p_2!}\cdot\binom{s_2-s_1+2}{p_2-p_1-2}. \quad (31_1)$$

2. $p_2 = p_1 - 1$:

$$J-K=\frac{2\,(p_1+d)(1+d+s_1+p_1)}{(d+s_1+2p_1)(2+d+s_1+2p_1)}\cdot\frac{(d+p_2)!\ (s_2+p_2)!}{(1+d+s_2+2p_2)p_2!\ (d+s_2+p_2)!}$$

oder

$$(J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_1-1}} = \frac{2\,(d+p_1)!\ (s_2+p_2)!}{(d+s_1+2p_1)(1+d+s_1+2p_1)(2+d+s_1+2p_1)p_2!\ (d+s_1+p_1)!}\cdot\binom{s_2-s_1+2}{p_2-p_1-1}. \quad (31_2)$$

3. $p_2 = p_1$:

$$J-K=\frac{(1+d+s_1+p_1)(2+d+s_1+p_1)}{(1+d+s_1+2p_1)(2+d+s_1+2p_1)}\cdot\frac{(d+p_2)!\ (s_2+p_2)!}{(1+d+s_2+2p_2)p_2!\ (d+s_2+p_2)!}$$

oder

$$(J-K)_{\substack{d\,s_1\,p_1\\ d;\,s_1+2;\,p_1}} = \frac{(d+p_2)!\ (s_2+p_2)!}{(d+s_2+2p_2-1)(d+s_2+2p_2)(d+s_2+2p_2+1)p_2!\ (d+s_1+p_2)!}\cdot\binom{s_2=s_1+2}{p_2=p_1}. \quad (31_3)$$

1b) $\Delta s = s_2 - s_1 = -2$, $d_1 = d_2 = d$.

Man erhält die Werte von $J-K$ aus den vorigen durch ausnahmslose Vertauschung der Indizes 1 und 2.

1c) $\Delta s = \Delta d = 0$, $s_2 = s_1 = s$, $d_1 = d_2 = d$:

$$(J-K)_{\substack{d\,s\,p_1\\ d\,s\,p_2}} = \int_0^1 t^d (1-t)^{s+1}\,\Phi(d,s,p_1)\,\Phi(d,s,p_2)\,dt. \quad (32)$$

Die Anwendung von (22) auf $\Phi(d, s, p_1)$ und $\Phi(d, s, p_2)$ ergibt:

$$
\begin{aligned}
&(J-K)_{\substack{d s p_1 \\ d s p_2}} \\
&= \frac{(p_1+d)(p_2+d)}{(1+d+s+2p_1)(1+d+s+2p_2)} \int_0^1 t^d (1-t)^{s+1} \Phi(d, s+1, p_1-1)\, \Phi(d, s+1, p_2-1)\, dt \\
&+ \frac{(p_1+d)(1+d+s+p_2)}{(1+d+s+2p_1)(1+d+s+2p_2)} \int_0^1 t^d (1-t)^{s+1} \Phi(d, s+1, p_1-1)\, \Phi(d, s+1, p_2)\, dt \\
&+ \frac{(1+d+s+p_1)(p_2+d)}{(1+d+s+2p_1)(1+d+s+2p_2)} \int_0^1 t^d (1-t)^{s+1} \Phi(d, s+1, p_1)\, \Phi(d, s+1, p_2-1)\, dt \\
&+ \frac{(1+d+s+p_1)(1+d+s+p_2)}{(1+d+s+2p_1)(1+d+s+2p_2)} \int_0^1 t^d (1-t)^{s+1} \Phi(d, s+1, p_1)\, \Phi(d, s+1, p_2)\, dt.
\end{aligned}
$$

Wegen (24) folgt hieraus:

$$
\left.
\begin{aligned}
&(J-K)_{\substack{d s p_1 \\ d s p_2}} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 - 1 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1 + 1, \\
&\text{dagegen ist} \\
&(J-K)_{\substack{d s p_1 \\ d s p_2}} \neq 0 \quad \text{für} \quad p_2 = p_1 - 1;\ p_1;\ p_1 + 1.
\end{aligned}
\right\} \tag{33}
$$

1. $p_2 = p_1 - 1$.

Wegen (24) und (25) folgt:

$$
J - K = \frac{(p_1+d)(1+d+s+p_2)}{(1+d+s+2p_1)(1+d+s+2p_2)} \cdot \frac{(d+p_2)!\ (s+1+p_2)!}{(1+d+s+1+2p_2)\, p_2!\ (d+s+1+p_2)!}
$$

oder

$$
(J-K)_{\substack{d s p_1 \\ d s, p_1-1}} = \frac{(d+p_1)!\ (s+p_1)!}{(d+s+2p_1-1)(d+s+2p_1)(d+s+2p_1+1)\, p_2!\, (d+s+p_2)!}, \quad (p_2 = p_1 - 1). \tag{34$_1$}
$$

2. $p_2 = p_1 = p$:

$$
\begin{aligned}
J - K &= \frac{(p+d)^2}{(1+d+s+2p)^2} \cdot \frac{(d+p-1)!\ (s+p)!}{(d+s+2p)\,(p-1)!\ (d+s+p)!} \\
&\quad + \frac{(1+d+s+p)^2}{(1+d+s+2p)^2} \cdot \frac{(d+p)!\ (s+1+p)!}{(2+d+s+2p)\, p!\ (d+s+1+p)!} \\
&= \frac{(d+p)!\ (s+p)!}{(1+d+s+2p)^2\, p!\ (d+s+p)!} \left\{ \frac{p(d+p)}{d+s+2p} + \frac{(1+d+s+p)(s+1+p)}{2+d+s+2p} \right\}
\end{aligned}
$$

oder

$$
(J-K)_{\substack{d s p \\ d s p}} = \frac{(d+p)!\ (s+p)!\ \{2p(d+s+p+1) + (s+d)(s+1)\}}{(s+d+2p)(s+d+2p+1)(s+d+2p+2)\, p!\ (s+d+p)!}, \quad (p_1 = p_2 = p). \tag{34$_2$}
$$

3. $p_2 = p_1 + 1$.

$$J - K = \frac{(1+d+s+p_1)(d+p_2)}{(1+d+s+2p_1)(1+d+s+2p_2)} \cdot \frac{(d+p_1)!\,(s+1+p_1)!}{(1+d+s+1+2p_1)\,p_1!\,(d+s+1+p_1)!}$$

oder

$$(J-K)_{\substack{d\,s\,p_1\\ d\,s;\,p_1+1}} = \frac{(d+p_2)!\,(s+p_2)!}{(d+s+2p_2-1)(d+s+2p_2)(d+s+2p_2+1)p_1!\,(d+s+p_1)!}, \quad (p_2 = p_1+1) \qquad (34_3)$$

II: Das Integral K.

II a) $s_2 = s_1 = s, \quad d_2 - d_1 = +2.$

$$K_{\substack{d_1\,s\,p_1\\ d_1+2;\,s;\,p_2}} = \int_0^1 t^{d_2}(1-t)^s\,\Phi(d_1, s, p_1, t)\,\Phi(d_2, s, p_2, t)\,dt. \qquad (35)$$

Ersetzt man hierin t durch $1-t$, so entsteht

$$K = \int_0^1 (1-t)^{d_2} t^s\,\Phi(d_1, s, p_1;\ 1-t)\,\Phi(d_2, s, p_2;\ 1-t)\,dt,$$

und nach der Symmetrieformel (21) also:

$$K = (-1)^{p_1+p_2}\int_0^1 t^s(1-t)^{d_2}\,\Phi(s, d_1, p_1;\ t)\,\Phi(s, d_2, p_2;\ t)\,dt. \qquad (36)$$

Durch Vertauschen von s und d geht das Integral (36) im Falle II a) aus dem Integral (27) des Falles I a) hervor. Man liest daher aus den Formeln (30), (31) ab:

$$K_{\substack{d_1\,s\,p_1\\ d_1+2;\,s\,p_2}} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 - 2 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1; \qquad (37)$$

dagegen:

$$K_{\substack{d_1\,s\,p_1\\ d_1+2;\,s;\,p_1-2}} = \frac{(s+p_1)!\,(d_2+p_2)!}{(s+d_1+2p_1-1)(s+d_1+2p_1)(s+d_1+2p_1+1)(s+d_2+p_2)!\,p_2!}$$

$$\text{für} \quad p_2 = p_1 - 2 \qquad (37_1)$$

$$K_{\substack{d_1\,s\,p_1\\ d_1+2;\,s;\,p_1-1}} = \frac{-2\,(s+p_1)!\,(d_2+p_2)!}{(s+d_1+2p_1)(1+s+d_1+2p_1)(2+s+d_1+2p_1)p_2!\,(s+d_1+p_1)!}$$

$$\text{für} \quad p_2 = p_1 - 1 \qquad (37_2)$$

$$K_{\substack{d_1\,s\,p_1\\ d_1+2;\,s;\,p_1}} = \frac{(s+p_2)!\,(d_2+p_2)!}{(s+d_2+2p_2-1)(s+d_2+2p_2)(s+d_2+2p_2+1)p_2!\,(s+d_1+p_2)!}$$

$$\text{für} \quad p_2 = p_1 \qquad (37_3)$$

Hier ist überall $d_2 = d_1 + 2$.

II b) $s_2 = s_1 = s \quad d_2 - d_1 = -2.$

$$K^{d_1\, s\, p_1}_{d_1-2;\, s;\, p_2} = \int_0^1 t^{d_1}(1-t)^s\, \Phi(d_1, s, p_1; t)\, \Phi(d_2, s, p_2; t)\, dt. \tag{38}$$

Formel (38) im Fall II b) entsteht aus (35) im Fall II a) durch Vertauschung der Indizes 1 und 2; also folgt aus (37):

$$K^{d_1\, s\, p_1}_{d_1-2;\, s;\, p_2} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1 + 2; \tag{39}$$

dagegen:

$$K^{d_1\, s\, p_1}_{d_1-2;\, s;\, p_1+2} = \frac{(s+p_2)!\,(d_1+p_1)!}{(s+d_2+2p_2-1)(s+d_2+2p_2)(s+d_2+2p_2+1)(s+d_1+p_1)!\,p_1!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1+2 \tag{39$_1$}$$

$$K^{d_1\, s\, p_1}_{d_1-2;\, s;\, p_1+1} = -\frac{2\,(s+p_2)!\,(d_1+p_1)!}{(s+d_2+2p_2)(1+s+d_2+2p_2)(2+s+d_2+2p_2)p_1!\,(s+d_2+p_2)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1+1 \tag{39$_2$}$$

$$K^{d_1\, s\, p_1}_{d_1-2;\, s;\, p_1} = \frac{(s+p_1)!\,(d_1+p_1)!}{(s+d_1+2p_1-1)(s+d_1+2p_1)(s+d_1+2p_1+1)p_1!\,(s+d_2+p_1)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1. \tag{39$_3$}$$

Hier ist überall $d_2 = d_1 - 2$.

II c) $s_2 = s_1 = s, \quad d_2 = d_1 = d.$

$$K^{d\, s\, p_1}_{d\, s\, p_2} = \int_0^1 t^{d+1}(1-t)^s \cdot \Phi(d, s, p_1; t)\, \Phi(d, s, p_2; t)\, dt.$$

Wie unter II a) läßt dies Integral sich umformen in

$$K^{d\, s\, p_1}_{d\, s\, p_2} = (-1)^{p_1+p_2} \int_0^1 t^s (1-t)^{d+1}\, \Phi(s, d, p_1; t)\, \Phi(s, d, p_2; t)\, dt.$$

Man erkennt, daß der Fall II c) aus I c) wieder durch Vertauschen von d und s hervorgeht. Daher folgt aus (33) und (34)

$$K^{d\, s\, p_1}_{d\, s\, p_2} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 - 1 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1 + 1; \tag{40}$$

dagegen:

$$K^{d\, s\, p_1}_{d\, s;\, p_1-1} = \frac{-(s+p_1)!\,(d+p_1)!}{(s+d+2p_1-1)(s+d+2p_1)(s+d+2p_1+1)p_2!\,(s+d+p_2)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1-1 \tag{40$_1$}$$

$$K^{d\, s\, p}_{d\, s\, p} = \frac{(s+p)!\,(d+p)!\,\{2p(d+s+p+1)+(d+s)(d+1)\}}{(s+d+2p)(s+d+2p+1)(s+d+2p+2)p!\,(s+d+p)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1 = p \tag{40$_2$}$$

$$K^{d\, s\, p_1}_{d\, s;\, p_1+1} = \frac{-(s+p_2)!\,(d+p_2)!}{(s+d+2p_2-1)(s+d+2p_2)(s+d+2p_2+1)p_1!\,(s+d+p_1)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1+1 \tag{40$_3$}$$

III: Das Integral L.

III a) $s_2 - s_1 = 1, \quad d_2 - d_1 = 1.$

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1+1;\, s_1+1;\, p_2}} = \int_0^1 t^{d_2}(1-t)^{s_2}\, \Phi(d_1, s_1, p_1; t)\, \Phi(d_2, s_2, p_2; t)\, dt. \tag{41}$$

Wir verschaffen uns zunächst eine neue Hilfsformel, indem wir die Formel (23) auf die rechte Seite von (22) anwenden:

$$\begin{aligned}\Phi(d,s,p;t) = {} & \frac{(p+d)(p+s)}{(1+d+s+2p)(d+s+2p)}\Phi(d+1,s+1,p-2;t) \\ & + \frac{(p+d)(1+d+s+p)}{(1+d+s+2p)(d+s+2p)}\Phi(d+1,s+1;p-1;t) \\ & - \frac{(1+d+s+p)(p+s+1)}{(1+d+s+2p)(d+s+2p+2)}\Phi(d+1,s+1,p-1;t) \\ & + \frac{(1+d+s+p)(2+d+s+p)}{(1+d+s+2p)(2+d+s+2p)}\Phi(d+1,s+1,p;t).\end{aligned}$$

Diese Formel auf $\Phi(d_1, s_1, p_1; t)$ angewandt, läßt unter Zusammenfassung der beiden mittleren Glieder aus (41) hervorgehen:

$$\begin{aligned}L = {} & -\frac{(d_1+p_1)(s_1+p_1)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1)}\int_0^1 t^{d_2}(1-t)^{s_2}\Phi(d_2,s_2,p_1-2;t)\,\Phi(d_2,s_2,p_2;t)\,dt \\ & + \frac{(1+d_1+s_1+p_1)(d_1-s_1)}{(d_1+s_1+2p_1)(2+d_1+s_1+2p_1)}\int_0^1 t^{d_2}(1-t)^{s_2}\Phi(d_2,s_2,p_1-1;t)\,\Phi(d_2,s_2,p_2;t)\,dt \\ & + \frac{(1+d_1+s_1+p_1)(2+d_1+s_1+p_1)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(2+d_1+s_1+2p_1)}\int_0^1 t^{d_2}(1-t)^{s_2}\Phi(d_2,s_2,p_1;t)\,\Phi(d_2,s_2,p_2;t)\,dt. \end{aligned}\tag{42}$$

Wegen (24) erkennt man hieraus:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1+1;\, s_1+1;\, p_2}} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 - 2 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1. \tag{43}$$

Dagegen:

1. Für $p_2 = p_1 - 2$ ist nach (42) und (24), (25):

$$L = -\frac{(d_1+p_1)(s_1+p_1)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1)} \cdot \frac{(d_2+p_2)!\,(s_2+p_2)!}{(1+d_2+s_2+2p_2)p_2!\,(d_2+s_2+p_2)!}$$

oder

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1+1;\, s_1+1;\, p_1-2}} = \frac{(d_1+p_1)!\,(s_1+p_1)!}{(d_1+s_1+2p_1-1)(d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1+1)p_2!\,(d_2+s_2+p_2)!}\binom{p_2=p_1-2}{d_2=d_1+1}{s_2=s_1+1} \tag{43$_1$}$$

2. $p_2 = p_1 - 1$:

$$L = \frac{(1+d_1+s_1+p_1)(d_1-s_1)}{(d_1+s_1+2p_1)(2+d_1+s_1+2p_1)} \cdot \frac{(d_2+p_2)!\,(s_2+p_2)!}{(1+d_2+s_2+2p_2)\,p_2!\,(d_2+s_2+p_2)!}$$

oder

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1+1;\, s_1+1;\, p_1-1}} = \frac{(d_2+p_2)!\,(s_2+p_2)!\,(d_1-s_1)}{(d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1+1)(d_1+s_1+2p_1+2)\,p_2!\,(d_1+s_1+p_1)!} \begin{pmatrix} p_2 = p_1-1 \\ d_2 = d_1+1 \\ s_2 = s_1+1 \end{pmatrix}. \quad (43_2)$$

3. $p_2 = p_1 = p$.

$$L = \frac{(1+d_1+s_1+p)(2+d_1+s_1+p)}{(1+d_1+s_1+2p)(2+d_1+s_1+2p)} \cdot \frac{(d_2+p)!\,(s_2+p)!}{(1+d_2+s_2+2p)p!\,(d_2+s_2+p)!}$$

oder

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1+1;\, s_1+1;\, p_1}} = \frac{(d_2+p)!\,(s_2+p)!}{(d_2+s_2+2p-1)(d_2+s_2+2p)(d_2+s_2+2p+1)\,p!\,(d_1+s_1+p)!} \begin{pmatrix} p_2-p_1-p \\ d_2-d_1+1 \\ s_2-s_1+1 \end{pmatrix}. \quad (43_3)$$

III b) $s_2 - s_1 = +1, \quad d_2 - d_1 = -1.$

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1-1;\, s_1+1;\, p_2}} = \int_0^1 t^{d_1}(1-t)^{s_2}\,\Phi(d_1, s_1, p_1; t)\,\Phi(d_2, s_2, p_2; t)\,dt.$$

Auf $\Phi(d_1, s_1, p_1; t)$ wenden wir (22), auf $\Phi(d_2, s_2, p_2; t)$ jedoch (23) an. Dann entsteht:

$$\begin{aligned} L = &-\frac{(d_1+p_1)(s_2+p_2)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(1+d_2+s_2+2p_2)} \int_0^1 t^{d_1}(1-t)^{s_2}\Phi(d_1, s_2, p_1-1)\cdot\Phi(d_1, s_2, p_2-1)\,dt \\ &+\frac{(d_1+p_1)(1+d_2+s_2+p_2)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(1+d_2+s_2+2p_2)} \int_0^1 t^{d_1}(1-t)^{s_2}\Phi(d_1, s_2, p_1-1)\cdot\Phi(d_1, s_2, p_2)\,dt \\ &-\frac{(1+d_1+s_1+p_1)(s_2+p_2)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(1+d_2+s_2+2p_2)} \int_0^1 t^{d_1}(1-t)^{s_2}\Phi(d_1, s_2, p_1)\cdot\Phi(d_1, s_2, p_2-1)\,dt \\ &+\frac{(1+d_1+s_1+p_1)(1+d_2+s_2+p_2)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(1+d_2+s_2+2p_2)} \int_0^1 t^{d_1}(1-t)^{s_2}\Phi(d_1, s_2, p_1)\cdot\Phi(d_1 s_2 p_2)\,dt. \end{aligned} \quad (44)$$

Hieraus liest man wegen (24) ab:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1-1;\, s_1+1;\, p_2}} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 - 1 \quad \text{und für} \quad p_2 > p_1 + 1.$$

Dagegen:

1. Für $p_2 = p_1 + 1$ folgt aus (44)

$$L = -\frac{(1+d_1+s_1+p_1)(s_2+p_2)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(1+d_2+s_2+2p_2)}\cdot\frac{(d_1+p_1)!\,(s_2+p_1)!}{(1+d_1+s_2+2p_1)p_1!\,(d_1+s_2+p_1)!}$$

oder

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1-1;s_1+1;p_1+1}} = -\frac{(d_1+p_1)!\,(s_2+p_2)!}{(d_2+s_2+2p_2-1)(d_2+s_2+2p_2)(d_2+s_2+2p_2+1)p_1!(d_1+s_1+p_1)!}\begin{pmatrix} p_2=p_1+1 \\ d_2=d_1-1 \\ s_2=s_1+1\end{pmatrix}\cdot (45_1)$$

2. $p_2 = p_1 = p$:

$$L = \frac{(d_1+p)(s_2+p)}{(1+d_1+s_1+2p)(1+d_2+s_2+2p)}\cdot\frac{(d_1+p-1)!\,(s_2+p-1)!}{(1+d_1+s_2+2(p-1))(p-1)!(d_1+s_2+p-1)!}$$

$$+\frac{(1+d_1+s_1+p)(1+d_2+s_2+p)}{(1+d_1+s_1+2p)(1+d_2+s_2+2p)}\cdot\frac{(d_1+p)!\,(s_2+p)!}{(1+d_1+s_2+2p)p!\,(d_1+s_2+p)!}$$

$$= -\frac{(d_1+p)!\,(s_2+p)!}{(d_1+s_2+2p)^2(d_1+s_2+2p-1)(p-1)!\,(d_1+s_1+p)!}$$

$$+\frac{(d_1+p)!\,(s_2+p)!\,(d_1+s_2+p)}{(d_1+s_2+2p)^2(d_1+s_2+2p+1)p!\,(d_1+s_1+p)!}$$

oder

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1-1;s_1+1;p_1}} = \frac{(d_1+p)!\,(s_2+p)!\,(d_1+s_1)}{(d_1+s_2+2p-1)(d_1+s_2+2p)(d_1+s_2+2p+1)p!\,(d_1+s_1+p)!}\begin{pmatrix} p_2=p_1=p \\ d_2=d_1-1 \\ s_2=s_1+1\end{pmatrix}\cdot (45_2)$$

3. $p_2 = p_1 - 1$:

$$L = \frac{(d_1+p_1)(1+d_2+s_2+p_2)}{(1+d_1+s_1+2p_1)(1+d_2+s_2+2p_2)}\cdot\frac{(d_1+p_2)!\,(s_2+p_2)!}{(1+d_1+s_2+2p_2)p_2!\,(d_1+s_2+p_2)!}$$

oder

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1-1;s_1+1;p_1-1}}$$

$$= \frac{(d_1+p_1)!\,(s_2+p_2)!}{(d_1+s_1+2p_1-1)(d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1+1)\cdot p_2!\,(d_2+s_2+p_2)!}\begin{pmatrix} p_2=p_1-1 \\ d_2=d_1-1 \\ s_2=s_1+1\end{pmatrix}\cdot (45_3)$$

III c) $s_2 - s_1 = -1$, $d_2 - d_1 = +1$.

III c) ist aus III b) durch Vertauschung der Indizes 1 und 2 (übrigens auch durch Vertauschung von s und d) zu gewinnen. Also folgt:

$$L_{\substack{d_1 s_1 p_1 \\ d_1+1;s_1-1;p_2}} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1 - 1 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1 + 1. \tag{46}$$

Dagegen:

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1+1;\, s_1-1;\, p_1-1} = -\frac{(d_2+p_2)!\ (s_1+p_1)!}{(d_1+s_1+2p_1-1)(d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1+1)p_2!\,(d_2+s_2+p_2)!} \quad \text{für } p_2=p_1-1,\ \begin{pmatrix} d_2=d_1+1 \\ s_2=s_1-1 \end{pmatrix} \tag{46$_1$}$$

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1+1;\, s_1-1;\, p_1} = \frac{(d_2+p)!\ (s_1+p)!\ (d_2+s_2)}{(d_2+s_1+2p-1)\ (d_2+s_1+2p)\ (d_2+s_1+2p+1)p!\ (d_2+s_2+p)!} \quad \text{für } p_1=p_2=p,\ \begin{pmatrix} d_2=d_1+1 \\ s_2=s_1-1 \end{pmatrix} \tag{46$_2$}$$

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1+1;\, s_1-1;\, p_1+1} = \frac{(d_2+p_2)!\ (s_1+p_1)!}{(d_2+s_2+2p_2-1)(d_2+s_2+2p_2)(d_2+s_2+2p_2+1)p_1!\,(d_1+s_1+p_1)!} \quad \text{für } p_2=p_1+1,\ \begin{pmatrix} d_2=d_1+1 \\ s_2=s_1-1 \end{pmatrix} \tag{46$_3$}$$

III d) $s_2 - s_1 = -1, \quad d_2 - d_1 = -1.$

III d) geht aus III a) durch Vertauschung der Indizes 1 und 2 hervor:

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1-1;\, s_1-1;\, p_2} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 > p_1+2 \quad \text{und} \quad p_2 < p_1. \tag{47}$$

Dagegen:

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1-1;\, s_1-1;\, p_1+2} = \frac{-(d_2+p_2)!\ (s_2+p_2)!}{(d_2+s_2+2p_2-1)(d_2+s_2+2p_2)(d_2+s_2+2p_2+1)p_1!\,(d_1+s_1+p_1)!} \quad \text{für } p_2=p_1+2,\ \begin{pmatrix} d_2=d_1-1 \\ s_2=s_1-1 \end{pmatrix} \tag{47$_1$}$$

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1-1;\, s_1-1;\, p_1+1} = \frac{(d_1+p_1)!\ (s_1+p_1)!\ (d_2-s_2)}{(d_2+s_2+2p_2)\ (d_2+s_2+2p_2+1)\ (d_2+s_2+2p_2+2)p_1!\ (d_2+s_2+p_2)!} \quad \text{für } p_2=p_1+1,\ \begin{pmatrix} d_2=d_1-1 \\ s_2=s_1-1 \end{pmatrix} \tag{47$_2$}$$

$$L^{d_1 s_1 p_1}_{d_1-1;\, s_1-1;\, p_1} = \frac{(d_1+p)!\ (s_1+p)!}{(d_1+s_1+2p-1)\,(d_1+s_1+2p)\,(d_1+s_1+2p+1)p!\,(d_2+s_2+p)!} \quad \text{für } p_2=p_1=p,\ \begin{pmatrix} d_2=d_1-1 \\ s_2=s_1-1 \end{pmatrix} \tag{47$_3$}$$

IV: Das Integral $J - 2K$.

$\Delta s = 0, \quad \Delta d = 0, \quad s_1 = s_2 = s, \quad d_1 = d_2 = d.$

$(J-2K)^{d_1 s_1 p_1}_{d_1 s_1 p_2}$ läßt sich nach I c) und II c) berechnen:

$$(J-2K)^{d_1 s_1 p_1}_{d_1 s_1 p_2} = 0 \quad \text{für} \quad p_2 < p_1-1 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1+1. \tag{48}$$

Dagegen:

$$(J-2K)^{d_1 s_1 p_1}_{d_1 s_1; p_1-1} = \frac{2(d+p_1)!\,(s+p_1)!}{(d+s+2p_1-1)(d+s+2p_1)(d+s+2p_1+1)p_2!\,(d+s+p_2)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1 - 1, \tag{48$_1$}$$

$$(J-2K)^{d_1 s_1 p_1}_{d_1 s_1; p_1} = \frac{(d+p)!\,(s+p)!\,(d+s)(s-d)}{(s+d+2p)(s+d+2p+1)(s+d+2p+2)p!\,(s+d+p)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1 = p, \tag{48$_2$}$$

$$(J-2K)^{d_1 s_1 p_1}_{d_1 s_1; p_1+1} = \frac{2(d+p_2)!\,(s+p_2)!}{(d+s+2p_2-1)(d+s+2p_2)(d+s+2p_2+1)p_1!\,(d+s+p_1)!} \quad \text{für} \quad p_2 = p_1 + 1. \tag{48$_3$}$$

§ 5. In den folgenden Tabellen sind die „normierten", d. h. durch $\sqrt{J_{d_1 s_1 p_1} \cdot J_{d_2 s_2 p_2}}$ dividierten Integrale, die im vorangehenden Paragraphen berechnet worden sind, übersichtlich zusammengestellt. In der ersten und zweiten Spalte stehen die Werte von Δs und Δd, in der dritten der hieraus nach (8) sich ergebende Wert von $\Delta \overset{*}{\tau} = \frac{1}{2}(\Delta s + \Delta d)$. In der vierten Spalte stehen diejenigen Δp-Werte, für die die betreffenden Integrale von Null verschieden sind, in der fünften Spalte die nach (8) aus $\Delta \overset{*}{\tau}$ und Δp folgenden Werte von Δj. In der sechsten Spalte sind die normierten Integralwerte eingetragen und in der siebenten Spalte die diesbezüglichen Formeln des § 4 vermerkt.

Aus den Tabellen folgt sofort die bekannte Auswahlregel für die Quantenzahl j:

$$\Delta j = j_2 - j_1 = -1;\ 0;\ +1. \tag{49}$$

Mit den in den Tabellen zusammengestellten Integralwerten gehen wir nun in das Schema des § 3 ein, wo die Matrizenelemente aufgeführt waren. Das Schema war dort in neun Unterfälle eingeteilt, je nach den zusammengehörigen Sprüngen der Quantenzahlen τ und τ'. Aus dem Obigen erhellt, daß wir drei Hauptfälle unterscheiden können:

$$\text{I. } \Delta j = -1, \quad \text{II. } \Delta j = +1, \quad \text{III. } \Delta j = 0,$$

von denen jeder in der früher angegebenen Weise in neun Unterfälle zerfällt. Gemäß dem Schema in § 3 sollte sich jeder dieser neun Unterfälle — bis auf Unterfall 9 — noch in drei oder vier Teilunterfälle aufspalten, je nach den Werten von Δs und Δd. Das Einsetzen der Integralwerte aus den Tabellen zeigt jedoch, daß in jedem der neun Unterfälle diese Teilunterfälle stets zum gleichen Resultat führen, wenn man allgemein

Tabelle 1.

J_s	J_d	J_r^*	J_p	J_j	$\frac{J \dots K}{\sqrt{\dots\dots}}$	Berechnet nach Formel
$+2$	0	$+1$	-2	-1	$\frac{1}{d+s_1+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{(d+p_1)(d+p_1-1)p_1(p_1-1)}{(d+s_1+2p_1-1)(d+s_1+2p_1+1)}}$	31_1
-2	0	-1	0	-1	$\frac{1}{d+s_1+2p}\cdot\sqrt{\frac{(s_1+p)(s_1+p-1)(d+s_1+p)(d+s_1+p-1)}{(d+s_1+2p-1)(d+s_1+2p+1)}}$	31_3 (Indizes vertauscht)
0	0	0	-1	-1	$\frac{1}{d+s+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(d+p_1)(s+p_1)(d+s+p_1)}{(d+s+2p_1-1)(d+s+2p_1+1)}}$	34_1
$+2$	0	$+1$	-1	0	$\frac{2\sqrt{p_1(d+p_1)(s_1+p_1+1)(d+s_1+p_1+1)}}{(d+s_1+2p_1)(d+s_1+2p_1+2)}$	31_2
-2	0	-1	$+1$	0	$\frac{2\sqrt{(p_1+1)(d+p_1+1)(s_1+p_1)(d+s_1+p_1)}}{(d+s_1+2p_1)(d+s_1+2p_1+2)}$	31_2 (Indizes vertauscht)
0	0	0	0	0	$\frac{(d+s)(s+2p+1)+2p(p+1)}{(d+s+2p)(d+s+2p+2)}$	34_2
$+2$	0	$+1$	0	$+1$	$\frac{1}{d+s_2+2p}\cdot\sqrt{\frac{(s_2+p)(s_2+p-1)(d+s_2+p)(d+s_2+p-1)}{(d+s_2+2p-1)(d+s_2+2p+1)}}$	31_3
-2	0	-1	$+2$	$+1$	$\frac{1}{d+s_2+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{(d+p_2)(d+p_2-1)p_2(p_2-1)}{(d+s_2+2p_2-1)(d+s_2+2p_2+1)}}$	31_1 (Indizes vertauscht)
0	0	0	$+1$	$+1$	$\frac{1}{d+s+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(d+p_2)(s+p_2)(d+s+p_2)}{(d+s+2p_2-1)(d+s+2p_2+1)}}$	34_3

Tabelle 2.

Δs	Δd	$\Delta \overset{*}{\tau}$	Δp	Δj	$\frac{K}{\sqrt{\dots\dots}}$	Berechnet nach Formel
0	$+2$	$+1$	-2	-1	$\frac{1}{d_1+s+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(p_1-1)(s+p_1)(s+p_1-1)}{(d_1+s+2p_1-1)(d_1+s+2p_1+1)}}$	37_1
0	-2	-1	0	-1	$\frac{1}{d_1+s+2p}\cdot\sqrt{\frac{(d_1+p)(d_1+p-1)(s+d_1+p)(s+d_1+p-1)}{(d_1+s+2p-1)(d_1+s+2p+1)}}$	39_3
0	0	0	-1	-1	$-\frac{1}{d+s+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(d+p_1)(s+p_1)(d+s+p_1)}{(d+s+2p_1-1)(d+s+2p_1+1)}}$	40_1
0	$+2$	$+1$	-1	0	$-\frac{2\sqrt{p_1(s+p_1)(d_1+p_1+1)(s+d_1+p_1+1)}}{(d_1+s+2p_1)(d_1+s+2p_1+2)}$	37_2
0	-2	-1	$+1$	0	$-\frac{2\sqrt{(p_1+1)(s+p_1+1)(d_1+p_1)(s+d_1+p_1)}}{(d_1+s+2p_1)(d_1+s+2p_1+2)}$	39_2
0	0	0	0	0	$\frac{2p(d+s+p+1)+(d+s)(d+1)}{(d+s+2p)(d+s+2p+2)}$	40_2
0	$+2$	$+1$	0	$+1$	$\frac{1}{d_2+s+2p}\cdot\sqrt{\frac{(d_2+p)(d_2+p-1)(s+d_2+p)(s+d_2+p-1)}{(d_2+s+2p-1)(d_2+s+2p+1)}}$	37_3
0	-2	-1	$+2$	$+1$	$\frac{1}{d_2+s+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(p_2-1)(s+p_2)(s+p_2-1)}{(d_2+s+2p_2-1)(d_2+s+2p_2+1)}}$	39_1
0	0	0	$+1$	$+1$	$-\frac{1}{d+s+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(d+p_2)(s+p_2)(d+s+p_2)}{(d+s+2p_2-1)(d+s+2p_2+1)}}$	40_3

Δs	Δd	$\Delta \overset{*}{\tau}$	Δp	Δj	$\frac{J-2K}{\sqrt{\dots\dots}}$	Berechnet nach Formel
0	0	0	-1	-1	$\frac{2}{d+s+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(d+p_1)(s+p_1)(d+s+p_1)}{(d+s+2p_1-1)(d+s+2p_1+1)}}$	48_1
0	0	0	0	0	$\frac{s^2-d^2}{(d+s+2p)(d+s+2p+2)}$	48_2
0	0	0	$+1$	$+1$	$\frac{2}{d+s+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(d+p_2)(s+p_2)(d+s+p_2)}{(d+s+2p_2-1)(d+s+2p_2+1)}}$	48_3

Tabelle 3.

Δs	Δd	$\Delta \overset{*}{\tau}$	Δp	Δj	$\frac{L}{\sqrt{\dots\dots}}$	Berechnet nach Formel
$+1$	$+1$	$+1$	-2	-1	$-\frac{1}{d_1+s_1+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(p_1-1)(p_1+d_1)(s_1+p_1)}{(d_1+s_1+2p_1-1)(d_1+s_1+2p_1+1)}}$	43_1
$+1$	-1	0	-1	-1	$\frac{1}{d_1+s_1+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(d_1+p_1)(d_1+p_1-1)(d_1+s_1+p_1)}{(d_1+s_1+2p_1-1)(d_1+s_1+2p_1+1)}}$	45_3
-1	$+1$	0	-1	-1	$-\frac{1}{d_1+s_1+2p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1(s_1+p_1)(s_1+p_1-1)(d_1+s_1+p_1)}{(d_1+s_1+2p_1-1)(d_1+s_1+2p_1+1)}}$	46_1
-1	-1	-1	0	-1	$\frac{1}{d_1+s_1+2p}\cdot\sqrt{\frac{(d_1+p)(s_1+p)(d_1+s_1+p)(d_1+s_1+p-1)}{(d_1+s_1+2p-1)(d_1+s_1+2p+1)}}$	47_3
$+1$	$+1$	$+1$	-1	0	$\frac{(d_1-s_1)\cdot\sqrt{p_1(d_1+s_1+p_1+1)}}{(d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1+2)}$	43_2
$+1$	-1	0	0	0	$\frac{(d_1+s_1)\cdot\sqrt{(d_1+p)(s_1+p+1)}}{(d_1+s_1+2p)(d_1+s_1+2p+2)}$	45_2
-1	$+1$	0	0	0	$\frac{(d_1+s_1)\cdot\sqrt{(d_1+p+1)(s_1+p)}}{(d_1+s_1+2p)(d_1+s_1+2p+2)}$	46_2
-1	-1	-1	$+1$	0	$\frac{(d_1-s_1)\cdot\sqrt{(p_1+1)(d_1+s_1+p_1)}}{(d_1+s_1+2p_1)(d_1+s_1+2p_1+2)}$	47_2
$+1$	$+1$	$+1$	0	$+1$	$\frac{1}{d_2+s_2+2p}\cdot\sqrt{\frac{(d_2+p)(s_2+p)(d_2+s_2+p)(d_2+s_2+p-1)}{(d_2+s_2+2p-1)(d_2+s_2+2p+1)}}$	43_3
$+1$	-1	0	$+1$	$+1$	$\frac{1}{d_2+s_2+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(s_2+p_2)(s_2+p_2-1)(d_2+s_2+p_2)}{(d_2+s_2+2p_2-1)(d_2+s_2+2p_2+1)}}$	45_1
-1	$+1$	0	$+1$	$+1$	$\frac{1}{d_2+s_2+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(d_2+p_2)(d_2+p_2-1)(d_2+s_2+p_2)}{(d_2+s_2+2p_2-1)(d_2+s_2+2p_2+1)}}$	46_3
-1	-1	-1	$+2$	$+1$	$-\frac{1}{d_2+s_2+2p_2}\cdot\sqrt{\frac{p_2(p_2-1)(p_2+d_2)(s_2+p_2)}{(d_2+s_2+2p_2-1)(d_2+s_2+2p_2+1)}}$	47_1

an Stelle der drei Zahlen s, d, p die Zahlen j, τ, τ' einführt. Es sei dies z. B. an dem Hauptfall I, Unterfall 1 ausführlich erläutert:

$$\text{I, 1:}\quad \Delta j = -1;\quad \tau_2 = \tau_1 + 1;\quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$$

a) $\Delta s = +2;\quad \Delta d = 0.$

$$\tau_1 + \tau_1' \geqq 0,\quad \text{also}\quad s_1 = |\tau_1 + \tau_1'| = \tau_1 + \tau_1',$$

$$\frac{J-K}{\sqrt{\ldots\ldots}} = \frac{1}{d + s_1 + 2p_1} \cdot \sqrt{\frac{(d+p_1)(d+p_1-1)(p_1-1)p_1}{(d+s_1+2p_1-1)(d+s_1+2p_1+1)}}.$$

Nun ist

$$j_1 = \frac{d+s_1}{2} + p_1; \qquad d + p_1 = j_1 + \frac{d-s_1}{2};$$

$$p_1 = j_1 - \frac{d+s_1}{2}; \qquad d + p_1 - 1 = (j_1 - 1) + \frac{d-s_1}{2};$$

$$p_1 - 1 = (j_1 - 1) - \frac{d+s_1}{2};$$

daher

$$(d+p_1)p_1 = \left(j_1 + \frac{d-s_1}{2}\right)\left(j_1 - \frac{d+s_1}{2}\right) = j_1^2 - j_1 s_1 + \frac{s_1^2 - d^2}{4}$$
$$= j_1^2 - j_1(\tau_1 + \tau_1') + \tau_1\tau_1' = (j_1 - \tau_1)(j_1 - \tau_1'),$$

ebenso

$$(d + p_1 - 1)(p_1 - 1) = (j_1 - 1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1'),$$

also

$$\frac{J-K}{\sqrt{\ldots\ldots}} = \frac{1}{4j_1} \cdot \sqrt{\frac{(j_1-\tau_1)(j_1-1-\tau_1)(j_1-\tau_1')(j_1-1-\tau_1')}{(j_1-\frac{1}{2})(j_1+\frac{1}{2})}}.$$

b) $\Delta s = -2;\quad \Delta d = 0.$

$$\tau_1 + \tau_1' < -1,\quad \text{also}\quad s_1 = -\tau_1 - \tau_1',$$

$$\frac{J-K}{\sqrt{\ldots}} = \frac{1}{d + s_1 + 2p} \cdot \sqrt{\frac{(s_1+p)(s_1+p-1)(d+s_1+p)(d+s_1+p-1)}{(d+s_1+2p-1)(d+s_1+2p+1)}}.$$

Nun ist

$$j_1 = \frac{d+s_1}{2} + p; \qquad p = j_1 - \frac{d+s_1}{2};$$

$$s_1 + p = j_1 - \frac{d-s_1}{2};\quad d + s_1 + p = j_1 + \frac{d+s_1}{2};$$

daher

$$(s_1+p)(d+s_1+p) = \left(j_1 - \frac{d-s_1}{2}\right)\left(j_1 + \frac{d+s_1}{2}\right) = j_1^2 + j_1 s_1 + \frac{s_1^2 - d^2}{4}$$
$$= j_1^2 - j_1(\tau_1 + \tau_1') + \tau_1\tau_1' = (j_1 - \tau_1)(j_1 - \tau_1')$$
$$(s_1 + p - 1)(d + s_1 + p - 1) = (j_1 - 1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1').$$

Also ergibt sich für $\frac{J-K}{\sqrt{\ldots\ldots}}$ derselbe Wert wie in a).

c) $\Delta s = 0; \quad \Delta d = 0.$

$\tau_1 + \tau_1' = -1$, also $s_1 = -\tau_1 - \tau_1' = +1$.

$$\frac{J-K}{\sqrt{\ldots}} = \frac{1}{d+s+2p_1} \cdot \sqrt{\frac{p_1(d+p_1)(s+p_1)(d+s+p_1)}{(d+s+2p_1-1)(d+s+2p_1+1)}}.$$

Hier wird

$$p_1(d+p_1) = \left(j_1 - \frac{d+s}{2}\right)\left(j_1 + \frac{d-s}{2}\right) = j_1^2 - j_1 s + \frac{s^2-d^2}{4}$$
$$= j_1^2 + j_1(\tau_1+\tau_1') + \tau_1\tau_1' = (j_1+\tau_1)(j_1+\tau_1')$$
$$= (j_1 - 1 - \tau_1') \cdot (j_1 - 1 - \tau_1).$$

$$(s+p_1)(d+s+p_1) = \left(j_1 - \frac{d-s}{2}\right)\left(j_1 + \frac{d+s}{2}\right) = j_1^2 + j_1 s + \frac{s^2-d^2}{4}$$
$$= j_1^2 - j_1(\tau_1+\tau_1') + \tau_1\tau_1' = (j_1-\tau_1)(j_1-\tau_1').$$

Also ergibt sich für $\frac{J-K}{\sqrt{\ldots}}$ der gleiche Ausdruck wie in a) und b).

Das im Falle I, 1 entstehende Matrizenelement ist also:

$$x[j_1\tau_1\tau_1';\ j_1-1,\ \tau_1+1,\ \tau_1'+1] = iy[j_1\tau_1\tau_1';\ j_1-1,\ \tau_1+1,\ \tau_1'+1]$$
$$= \frac{1}{2}(\xi + i\eta) \cdot \frac{1}{4j_1} \cdot \sqrt{\frac{(j_1-\tau_1)(j_1-1-\tau_1)(j_1-\tau_1')(j_1-1-\tau_1')}{(j_1-\frac{1}{2})(j_1+\frac{1}{2})}}.$$

§ 6. In analoger Weise lassen sich in allen übrigen Fällen die Matrizenelemente berechnen. Wir wollen jedoch nicht die Matrizenelemente selbst hinschreiben, sondern sogleich zur Bildung der Intensitätsgrößen schreiten. Die Intensität S (ausgestrahlte Energie) einer beim Übergang $j_1\tau_1\tau_1' \longrightarrow j_2\tau_2\tau_2'$ emittierten Linie ist bekanntlich (bezogen auf ein Molekül des Anfangsniveaus):

$$S = \varkappa \cdot \{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\} \cdot \nu^4 = \varkappa \cdot R \cdot \nu^4, \tag{50}$$

wo $\varkappa$ eine Proportionalitätskonstante, ν die Frequenz der bei dem betrachteten Übergang emittierten Linie und R die Quadratsumme der Absolutbeträge der Matrizenelemente darstellt. Dabei ist ν durch die Bohrsche Frequenzbedingung gegeben:

$$\nu = \frac{1}{h}\{E_1 - E_2\}, \tag{51}$$

wo E_1 die Energie des Anfangszustandes, E_2 die des Endzustandes und h die Plancksche Konstante bedeutet. Betrachtet man (klassisch-mechanisch gesprochen) nur die Rotationsbewegungen des Kreisels, so hat die Energie E, nach I (30), wenn wir das von dem schwachen

Störfeld herrührende Zusatzglied in erster Näherung vernachlässigen. den Wert

$$\left.\begin{aligned} E_{j,\tau} &= \alpha h j(j+1) + \beta h \tau^2, \\ \alpha &= \frac{h}{8\pi^2 A}; \quad \beta = \frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right), \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

wo A und C die beiden Trägheitsmomente des Kreisels sind. Aus (51) und (52) folgt dann in der erwähnten Näherung:

$$\nu_{j_1 \tau_1 \tau_1' \to j_2 \tau_2 \tau_2'} = \alpha\,[j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)] + \beta\,[\tau_1^2 - \tau_2^2]. \tag{53}$$

In der folgenden Übersicht sind die R-Werte für alle möglichen Übergänge angegeben. Aus ihnen folgen die Intensitäten pro Molekül für den Fall eines schwachen Störfeldes nach (50) und (53). Dabei ist

$$\xi^2 + \eta^2 = \varrho^2 \tag{54}$$

gesetzt. Die Totalstrahlungen ergeben sich dann durch Multiplikation mit der Anzahl der Moleküle im Ausgangsniveau.

I. $\Delta j = -1$; $(j_2 = j_1 - 1)$.

1. $\tau_2 = \tau_1 + 1$; $\tau_2' = \tau_1' + 1$.

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1)(j_1 - \tau_1')(j_1 - 1 - \tau_1')}{8 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}. \tag{55$_1$}$$

2. $\tau_2 = \tau_1 - 1$; $\tau_2' = \tau_1' - 1$.

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 - 1 + \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 - 1 + \tau_1')}{8 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}. \tag{55$_2$}$$

3. $\tau_2 = \tau_1 + 1$; $\tau_2' = \tau_1' - 1$.

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 - 1 + \tau_1')}{8 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}. \tag{55$_3$}$$

4. $\tau_2 = \tau_1 - 1$; $\tau_2' = \tau_1' + 1$.

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 - 1 + \tau_1)(j_1 - \tau_1')(j_1 - 1 - \tau_1')}{8 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}. \tag{55$_4$}$$

5. $\tau_2 = \tau_1 + 1$; $\tau_2' = \tau_1'$.

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 - \tau_1')}{4 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}. \tag{55$_5$}$$

6. $\tau_2 = \tau_1 - 1$; $\tau_2' = \tau_1'$.

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 - 1 + \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 - \tau_1')}{4 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)}. \tag{55$_6$}$$

7. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \zeta^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 - \tau_1)(j_1 - \tau_1')(j_1 - 1 - \tau_1')}{2 j_1^2 (2 j_1 - 1)(2 j_1 + 1)}. \qquad (55_7)$$

8. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \zeta^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 - \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 - 1 + \tau_1')}{2 j_1^2 (2 j_1 - 1)(2 j_1 + 1)}. \qquad (55_8)$$

9. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \zeta^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 - \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 - \tau_1')}{j_1^2 (2 j_1 - 1)(2 j_1 + 1)}. \qquad (55_9)$$

II. $\Delta j = +1; \quad (j_2 = j_1 + 1).$

1. $\tau_2 = \tau_1 + 1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_2 + \tau_2)(j_2 - 1 + \tau_2)(j_2 + \tau_2')(j_2 - 1 + \tau_2')}{8 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_1)$$

2. $\tau_2 = \tau_1 - 1; \quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_2 - \tau_2)(j_2 - 1 - \tau_2)(j_2 - \tau_2')(j_2 - 1 - \tau_2')}{8 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_2)$$

3. $\tau_2 = \tau_1 + 1; \quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_2 + \tau_2)(j_2 - 1 + \tau_2)(j_2 - \tau_2')(j_2 - 1 - \tau_2')}{8 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_3)$$

4. $\tau_2 = \tau_1 - 1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_2 - \tau_2)(j_2 - 1 - \tau_2)(j_2 + \tau_2')(j_2 - 1 + \tau_2')}{8 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_4)$$

5. $\tau_2 = \tau_1 + 1; \quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_2 + \tau_2)(j_2 - 1 + \tau_2)(j_2 + \tau_2')(j_2 - \tau_2')}{4 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_5)$$

6. $\tau_2 = \tau_1 - 1; \quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_2 - \tau_2)(j_2 - 1 - \tau_2)(j_2 + \tau_2')(j_2 - \tau_2')}{4 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_6)$$

7. $\tau_2 = \tau_1; \quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \zeta^2 \cdot \frac{(j_2 + \tau_2)(j_2 - \tau_2)(j_2 + \tau_2')(j_2 - 1 + \tau_2')}{2 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_7)$$

8. $\tau_2 = \tau_1;\quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \xi^2 \cdot \frac{(j_2 + \tau_2)(j_2 - \tau_2)(j_2 - 1 - \tau_2')}{2 j_2^2 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_8)$$

9. $\tau_2 = \tau_1;\quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \xi^2 \cdot \frac{(j_2 + \tau_2)(j_2 - \tau_2)(j_2 + \tau_2')(j_2 - \tau_2')}{j_2^3 (2 j_2 - 1)(2 j_2 + 1)}. \qquad (56_9)$$

Die Formeln des Hauptfalles II gehen ersichtlich, und wie man erwarten muß, aus denen des Hauptfalles I durch Vertauschen der Indizes 1 und 2 hervor. So entspricht z. B. der Fall II 1. dem Falle I 2., der Fall II 2. dem Falle I 1. usw.

III. $\Delta j = 0;\ (j_2 = j_1).$

1. $\tau_2 = \tau_1 + 1;\quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 + 1 + \tau_1)(j_1 - \tau_1')(j_1 + 1 + \tau_1')}{8 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \qquad (57_1)$$

2. $\tau_2 = \tau_1 - 1;\quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 + 1 - \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 + 1 - \tau_1')}{8 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \qquad (57_2)$$

3. $\tau_2 = \tau_1 + 1;\quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 + 1 + \tau_1)(j_1 + \tau_1')(j_1 + 1 - \tau_1')}{8 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \qquad (57_3)$$

4. $\tau_2 = \tau_1 - 1;\quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 + \tau_1)(j_1 + 1 - \tau_1)(j_1 - \tau_1')(j_1 + 1 + \tau_1')}{8 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \qquad (57_4)$$

5. $\tau_2 = \tau_1 + 1;\quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{\tau_1'^2 (j_1 - \tau_1)(j_1 + 1 + \tau_1)}{4 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \qquad (57_5)$$

6. $\tau_2 = \tau_1 - 1;\quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \varrho^2 \cdot \frac{\tau_1'^2 (j_1 + \tau_1)(j_1 + 1 - \tau_1)}{4 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \qquad (57_6)$$

7. $\tau_2 = \tau_1;\quad \tau_2' = \tau_1' + 1.$

$$R = \xi^2 \cdot \frac{\tau_1^2 (j_1 - \tau_1')(j_1 + 1 + \tau_1')}{2 j_1^2 (j_1 + 1)^2} \qquad (57_7)$$

8. $\tau_2 = \tau_1;\quad \tau_2' = \tau_1' - 1.$

$$R = \xi^2 \cdot \frac{\tau_1^2 (j_1 + \tau_1')(j_1 + 1 - \tau_1')}{2 j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \tag{57_8}$$

9. $\tau_2 = \tau_1;\quad \tau_2' = \tau_1'.$

$$R = \xi^2 \cdot \frac{\tau_1^2 \cdot \tau_1'^2}{j_1^2 (j_1 + 1)^2}. \tag{57_9}$$

§ 7. Von besonderem Interesse sind die Intensitäten in dem Entartungsfall des störungsfreien Kreisels, die allein durch die beiden Quantenzahlen j und τ charakterisiert sind. Sie gehen aus den Intensitäten des unentarteten, schwach gestörten Kreisels, die im vorigen Paragraphen zusammengestellt worden sind, durch folgende Summierung hervor: wir fassen zuerst den Hauptfall I ($j_1 \to j_1 - 1$) ins Auge. Gemäß dem Sprunge der Quantenzahl τ zerfällt er in drei Gruppen:

a) $\tau_1 \to \tau_1 + 1$,
b) $\tau_1 \to \tau_1 - 1$,
c) $\tau_1 \to \tau_1$.

Jede dieser Gruppen umfaßt drei Unterfälle, je nach den Sprüngen der Quantenzahl τ', nämlich:

α) $\tau_1' \to \tau_1' + 1$,
β) $\tau_1' \to \tau_1' - 1$,
γ) $\tau_1' \to \tau_1'$.

Die Zuordnung dieser Gruppen und Unterfälle zu den im vorigen Paragraphen zusammengestellten Fällen 1. ... 9. ist die folgende:

a) α)	Fall 1,	Gruppe a),
a) β)	„ 3,	
a) γ)	„ 5,	
b) α)	„ 4,	„ b),
b) β)	„ 2,	
b) γ)	„ 6,	
c) α)	„ 7,	„ c),
c) β)	„ 8,	
c) γ)	„ 9,	

Genau das gleiche gilt von den Hauptfällen II und III. Man muß nun:

1. in jeder Gruppe die Größen R der drei Unterfälle α), β), γ) zusammenzählen:

$$R_\alpha + R_\beta + R_\gamma = \overline{R}, \tag{58}$$

2. in jeder Gruppe $\overline{R}$ über τ_1' von $-j_1$ bis $+j_1$ summieren [vgl. (8)],

3. den Faktor $\varkappa \cdot \nu^4$ beifügen.

Die Intensität, wie bisher bezogen auf ein Molekül eines unentarteten (j, τ, τ')-Niveaus, wird dann:

$$S = \varkappa \cdot \nu^4 \cdot \sum_{\tau_1' = -j_1}^{+j_1} \overline{R}. \tag{59}$$

Bei der Bildung der Summe $\overline{R}$ zeigt sich das bemerkenswerte Resultat, daß in allen Fällen $\overline{R}$ von τ_1' unabhängig wird. So ist z. B. für den Fall I a), d. h. den Übergang $j_1 \tau_1 \to j_1 - 1 : \tau_1 + 1$:

$$\begin{aligned}\overline{R_\alpha^{(I)}} &= R_{\alpha\alpha}^{(I)} + R_{\alpha\beta}^{(I)} + R_{\alpha\gamma}^{(I)} = R_1^{(I)} + R_3^{(I)} + R_5^{(I)} \\ &= \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1)}{8 j_1^2 (2j_1 - 1)(2j_1 + 1)} \cdot \{(j_1 - \tau_1')(j_1 - 1 - \tau_1') \\ &\qquad + (j_1 + \tau_1')(j_1 - 1 + \tau_1') + 2(j_1^2 - \tau_1'^2)\} \\ &= \varrho^2 \cdot \frac{(j_1 - \tau_1)(j_1 - 1 - \tau_1)}{4 j_1 (2j_1 + 1)}.\end{aligned}$$

Die Summe $\overline{R}$ hat also für alle $2j_1 - 1$ Ausgangsniveaus $(j_1 \tau_1 \tau_1')$, in die sich das Niveau $(j_1 \tau_1)$ in einem schwachen Störfeld aufspaltet, den gleichen Wert. Ebenso läßt sich zeigen, daß die Summe R für die drei auf demselben Endniveau $(j_2 \tau_2 \tau_2')$ endigenden Übergänge von τ_2' unabhängig ist, daß also R für alle $2j_2 + 1$ Endniveaus, in die sich das Niveau $(j_2 \tau_2)$ im schwachen Störfeld aufspaltet, den gleichen Wert besitzt. Diese beiden Sätze sind das genaue Analogon der Ornstein-Burger-Dorgeloschen Summenregeln für den Zeemaneffekt [1]).

Aus diesen Sätzen geht hervor, daß die bei der Bildung der Intensität S nötige Summation von $\overline{R}$ über τ_1' (von $-j_1$ bis $+j_1$) einfach auf eine Multiplikation von $\overline{R}$ mit dem Gewicht $g_{j_1} = 2j_1 + 1$ des Anfangsniveaus herauskommt.

Die in dieser Weise sich ergebenden Intensitäten haben die folgenden Werte:

---

[1]) Vgl. H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

I a) $j_1\tau_1 \to j_1 - 1,\ \tau_1 + 1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1-1,\,\tau_1+1} = \varkappa\varrho^2 \cdot \frac{(j_1-\tau_1)(j_1-1-\tau_1)}{4j_1} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1,\,\tau_1+1})^4. \tag{60a}$$

I b) $j_1\tau_1 \to j_1 - 1,\ \tau_1 - 1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1-1,\,\tau_1-1} = \varkappa\cdot\varrho^2 \cdot \frac{(j_1+\tau_1)(j_1-1+\tau_1)}{4j_1} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1,\,\tau_1-1})^4. \tag{60b}$$

I c) $j_1\tau_1 \to j_1 - 1,\ \tau_1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1-1,\,\tau_1} = \varkappa\cdot\zeta^2 \cdot \frac{(j_1+\tau_1)(j_1-\tau_1)}{j_1} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1,\,\tau_1})^4. \tag{60c}$$

II a) $j_1\tau_1 \to j_1 + 1,\ \tau_1 + 1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1+1,\,\tau_1+1} = \varkappa\varrho^2 \cdot \frac{(j_1+\tau_1+1)(j_1+\tau_1+2)}{4(j_1+1)} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1+1,\,\tau_1+1})^4. \tag{61a}$$

II b) $j_1\tau_1 \to j_1 + 1,\ \tau_1 - 1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1+1,\,\tau_1-1} = \varkappa\cdot\varrho^2 \cdot \frac{(j_1-\tau_1+1)(j_1-\tau_1+2)}{4(j_1+1)} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1+1,\,\tau_1-1})^4. \tag{61b}$$

II c) $j_1\tau_1 \to j_1 + 1,\ \tau_1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1+1,\,\tau_1} = \varkappa\zeta^2 \cdot \frac{(j_1+\tau_1+1)(j_1-\tau_1+1)}{j_1+1} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1+1,\,\tau_1})^4. \tag{61c}$$

III a) $j_1\tau_1 \to j_1,\ \tau_1 + 1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1,\,\tau_1+1} = \varkappa\varrho^2 \cdot \frac{(j_1-\tau_1)(j_1+\tau_1+1)(2j_1+1)}{4j_1(j_1+1)} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1,\,\tau_1+1})^4. \tag{62a}$$

III b) $j_1\tau_1 \to j_1,\ \tau_1 - 1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1,\,\tau_1-1} = \varkappa\varrho^2 \cdot \frac{(j_1+\tau_1)(j_1-\tau_1+1)(2j_1+1)}{4j_1(j_1+1)} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1,\,\tau_1-1})^4. \tag{62b}$$

III c) $j_1\tau_1 \to j_1\tau_1.$

$$S^{j_1\tau_1}_{j_1\tau_1} = \varkappa\zeta^2 \cdot \frac{\tau_1^2(2j_1+1)}{j_1(j_1+1)} \cdot (\nu^{j_1\tau_1}_{j_1\tau_1})^4. \tag{62c}$$

Diese Formeln sind bereits vor Aufstellung der Quantenmechanik von H. Hönl[1]) durch Verschärfung des Korrespondenzprinzips abgeleitet worden.

Folgende Bemerkung ist hier am Platze: die in den Formeln (60), (61) und (62) auftretenden Frequenzen haben, wenn wir wieder (wie

[1]) H. Hönl, Ann. d. Phys. **79**, 314, 315, 1926.

oben erwähnt) nur die „Rotationsbewegungen" des Kreiselmoleküls ins Auge fassen, nach (53) folgende Werte:

$$\text{I a)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1;\,\tau_1+1} = 2\alpha j_1 - \beta(2\tau_1+1). \tag{63a}$$

$$\text{I b)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1;\,\tau_1-1} = 2\alpha j_1 + \beta(2\tau_1-1). \tag{63b}$$

$$\text{I c)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1;\,\tau_1} = 2\alpha j_1. \tag{63c}$$

$$\text{II a)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1+1;\,\tau_1+1} = -2\alpha(j_1+1) - \beta(2\tau_1+1). \tag{64a}$$

$$\text{II b)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1+1;\,\tau_1-1} = -2\alpha(j_1+1) + \beta(2\tau_1-1). \tag{64b}$$

$$\text{II c)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1+1;\,\tau_1} = -2\alpha(j_1+1). \tag{64c}$$

$$\text{III a)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1;\,\tau_1+1} = -\beta(2\tau_1+1). \tag{65a}$$

$$\text{III b)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1;\,\tau_1-1} = \beta(2\tau_1-1). \tag{65b}$$

$$\text{III c)}\quad \nu^{j_1\tau_1}_{j_1\tau_1} = 0. \tag{65c}$$

Der Fall III c) liefert eine verschwindende Frequenz, die zugehörige Intensitätsformel (62c) wird also hier illusorisch, da sich ja die „Rotationsenergie" überhaupt nicht ändert.

Alle anderen Fälle können positive oder negative, in besonderen Fällen auch verschwindende Frequenzen liefern. Man erkennt leicht, daß die Fälle Ia) bis IIIb) sich so zu vier Paaren ordnen lassen, daß die beiden Fälle eines Paares zueinander inverse Übergänge ergeben. Diese Paare sind

Ia) IIb); Ib) IIa); Ic) IIc); IIIa) IIIb).

Betrachten wir z. B. den Fall Ia). Der inverse Übergang ist hier:

$$j_1 - 1;\quad \tau_1 + 1 \to j_1;\quad \tau_1.$$

Die diesem Übergang zugehörige Frequenz und Intensität entnehmen wir aus II b) [Formeln (64b) und (61b)], indem wir dort j_1 und τ_1 durch $j_1 - 1$ und $\tau_1 + 1$ ersetzen. Dies ergibt

$$\nu^{j_1-1;\,\tau_1+1}_{j_1\tau_1} = -2\alpha j_1 + \beta(2\tau_1+1),$$

$$S^{j_1-1;\,\tau_1+1}_{j_1\tau_1} = \varkappa\varrho^2\,\frac{(j_1-\tau_1-1)(j_1-\tau_1)}{4j_1}\,(\nu^{j_1-1;\,\tau_1+1}_{j_1\tau_1})^4,$$

also nach (63a) und (60a) den folgenden Zusammenhang zwischen inversen Übergängen:

$$\nu^{j_1-1;\,\tau_1+1}_{j_1\tau_1} = -\nu^{j_1\tau_1}_{j_1-1;\,\tau_1+1},$$

$$S^{j_1-1;\,\tau_1+1}_{j_1\tau_1} = S^{j_1\tau_1}_{j_1-1;\,\tau_1+1}.$$

Ganz entsprechend liefern auch die anderen Paare von Fällen die Tatsache, daß die Intensitäten zueinander inverser Übergänge gleich, die

Frequenzen absolut genommen gleich, aber von verschiedenen Vorzeichen sind.

Der Sachverhalt wird jedoch etwas anders, wenn man nicht mehr die reine „Rotationsbewegung" des Kreiselmoleküls betrachtet, sondern auch die Schwingungen seiner Atome (oder gar Elektronensprünge) mitberücksichtigt. In diesem Falle tritt zu dem „Rotationsterm" der Energie ein überwiegend großer „Schwingungsterm" (oder gar ein „Elektronenterm") additiv hinzu, wenn man in erster Näherung ungestörte Superposition der Schwingungen (bzw. Elektronenbewegungen) und der Rotationen annimmt. In den Frequenzen (63), (64) und (65) tritt dann zu den hingeschriebenen Gliedern überall ein überwiegend großes Frequenzglied hinzu, das von den Sprüngen der Schwingungsquantenzahlen (oder der Elektronenquantenzahlen) herrührt, und das ein Verschwinden oder Negativwerden der Frequenzen ausschließt. Die Intensitätsformeln (60), (61) und (62) behalten dann ihre Bedeutung bei; nur beziehen sie sich jetzt alle auf ein und denselben Schwingungsquanten- bzw. Elektronensprung. In die Proportionalitätskonstante $\varkappa$ gehen dann die Quantenzahlen der Schwingungen (bzw. der Elektronenbewegungen) ein.

Ein bekannter Spezialfall ergibt sich, wenn τ im Anfangs- und Endzustand den Wert Null besitzt ($\tau_1 = \tau_2 = 0$). Das Kreiselmolekül besitzt dann keinen Drehimpuls um die Figurenachse und reduziert sich auf den einfachen Rotator. Von den Intensitätsformeln kommen in diesem Falle nur (60c), (61c) und (62c) in Betracht und nehmen die Form an:

$$\text{Ic:}\quad S^{j_1}_{j_1-1} = \varkappa \cdot \xi^2 \cdot j_1 \cdot \left(\nu^{j_1}_{j_1-1}\right)^4, \tag{66$_\text{I}$}$$

$$\text{IIc:}\quad S^{j_1}_{j_1+1} = \varkappa \cdot \xi^2 \cdot (j_1+1) \cdot \left(\nu^{j_1}_{j_1+1}\right)^4, \tag{66$_\text{II}$}$$

$$\text{IIIc:}\quad S^{j_1}_{j_1} = 0. \tag{66$_\text{III}$}$$

Diese Formeln sind von verschiedenen Autoren [1]) abgeleitet worden. Sie sind zugleich der Ausdruck der bekannten Auswahlregel des Rotators: $\Delta j = \pm 1$.

Auch die Intensitätsformeln des Rotators im schwachen Störfeld folgen ohne weiteres durch Spezialisieren ($\tau_1 = \tau_2 = 0$) aus unseren Formeln (50), (55_7), (55_8), (55_9), (56_7), (56_8), (56_9); sie decken sich vollständig mit den von L. Mensing [2]) nach der Methode von Heisenberg-Born-Jordan abgeleiteten Ausdrücken.

[1]) R. H. Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925; G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 161, 1925; E. C. Kemble, ebenda **35**, 286, 1925; L. Mensing, ebenda **36**, 823, 1926.

[2]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **36**, 822, 1926.

§ 8. Wir zeigen zum Schlusse noch, daß die Intensitätsgrößen (60), (61), (62) einem allgemeinen Summensatz genügen, der bei geeigneter Wahl der Konstanten mit dem Thomas-Kuhnschen f-Summensatz [1]) übereinstimmt.

Die Proportionalitätskonstante $\varkappa$ ergibt sich, gemäß dem Korrespondenzprinzip, durch Übergang zu großen j und τ und Vergleich mit der klassischen Strahlung zu:

$$\varkappa = \frac{64\,\pi^4}{3\,c^3}, \tag{67}$$

wo $c = 3 \cdot 10^{10}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. Die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten a für einen Übergang $j_1\tau_1 \to j_2\tau_2$ folgen aus den oben definierten Intensitätsgrößen S in bekannter Weise:

$$a_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1} = \frac{S_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1}}{(2j_1+1)\cdot h\,|\nu_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1}|}. \tag{68}$$

Wir definieren nun, in Analogie zum Rotator, Abklingungszeiten T für die Rotationsbewegungen des Kreisels in folgender Weise [2]): Es sei

$$T_\mu = \frac{3\,c^3 J_\mu}{16\,\pi^2 \nu^2 \mu^2} \tag{69}$$

die Abklingungszeit, wenn die Strahlung durch die Momentkomponente μ ($= \xi, \eta, \zeta$ oder ϱ) des Kreisels erzeugt wird: dabei ist ν die emittierte Frequenz, J_μ eine in einfacher Weise von den Trägheitsmomenten abhängige Größe, deren Bestimmung wir uns noch vorbehalten.

Die Größe f, die in den f-Summensatz eingeht, ist dann gegeben durch die Beziehung [3])

$$f_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1} = a_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1} \cdot T_\mu. \tag{70}$$

Schreiben wir die Intensitäten S in der Form

$$S_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1} = \varkappa \cdot \mu^2 \cdot \left(\nu_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1}\right)^4 \cdot \varphi(j_1\tau_1;\, j_2\tau_2), \tag{71}$$

wo μ^2 entweder $= \xi^2 + \eta^2 = \varrho^2$ oder $= \zeta^2$ ist, und wo die Funktion φ aus (60), (61), (62) hervorgeht, so folgt aus (67), (68), (69), (70), (71):

$$f_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1} = \frac{4\,\pi^2}{h} \cdot J_\mu\,|\,\nu_{j_2\tau_2}^{j_1\tau_1}| \cdot \frac{\varphi(j_1\tau_1;\, j_2\tau_2)}{2j_1+1}. \tag{72}$$

---

[1]) W. Thomas, Naturw. **13**, 627, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ebenda **34**, 510, 1925.

[2]) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., § 151.

[3]) Vgl. F. Reiche und W. Thomas, l. c.

Wir schreiben nun den f-Summensatz für das „Rotationsspektrum" des Kreisels in der Gestalt:

$$\sum_a \frac{g_a}{g} \cdot f_a - \sum_e f_e = 3. \tag{73}$$

Dabei bedeutet g das statistische Gewicht des ins Auge gefaßten Quantenzustandes, g_a das Gewicht der höheren Quantenzustände, von denen Übergänge nach dem betrachteten Zustand stattfinden; f_a bezieht sich auf diejenigen Übergänge, die auf dem betrachteten Zustand endigen, f_e auf

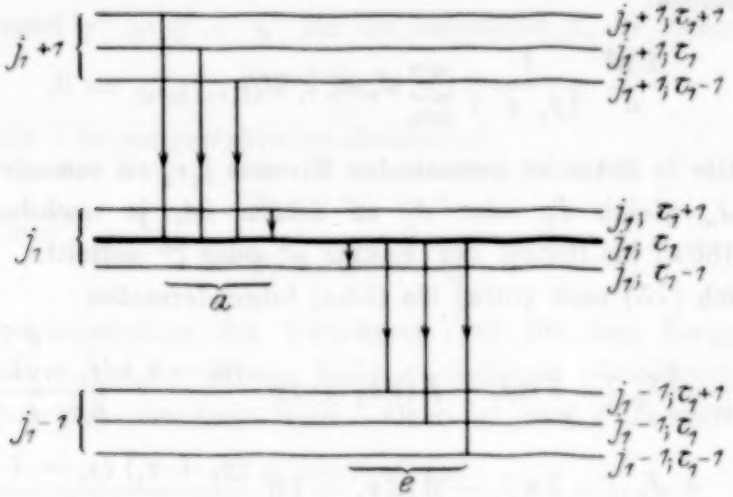


Fig. 1.

diejenigen Übergänge, die von dem betrachteten Zustand ausgehen. Die rechts stehende Zahl 3 ist die Zahl der Periodizitäten des durch ein Störfeld unentartet gemachten Kreisels. Es sei $j_1 \tau_1$ das ins Auge gefaßte Niveau und $j_2 \tau_2$ sei ein beliebiges der benachbarten Niveaus, in die oder von denen Übergänge möglich sind. Es kommen die in der Figur angegebenen Niveaus in Frage[1]). Nun ist für einen Übergang $j_2 \tau_2 \to j_1 \tau_1$ wegen $g_j = 2j + 1$ und wegen (72)

$$\left.\begin{aligned} g_a f_a = g_{j_2} f_{j_1 \tau_1}^{j_2 \tau_2} = \frac{4\pi^2}{h} J_a \; \nu_{j_1 \tau_1}^{j_2 \tau_2} \; \mathfrak{P}_{(j_2 \tau_2 ; j_1 \tau_1)} \\ \text{und für einen Übergang } j_1 \tau_1 \to j_2 \tau_2 \\ g f_e = g_{j_1} f_{j_2 \tau_2}^{j_1 \tau_1} = \frac{4\pi^2}{h} J_a \left| \nu_{j_2 \tau_2}^{j_1 \tau_1} \right| \mathfrak{P}_{(j_1 \tau_1 ; j_2 \tau_2)} . \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Da nun nach § 7

$$\nu_{j_2 \tau_2}^{j_1 \tau_1} = \left| \nu_{j_1 \tau_1}^{j_2 \tau_2} \right|$$

[1]) Die gegenseitige Lage der Niveaus in der Figur ist willkürlich angenommen und kann nur von Fall zu Fall aus den Werten von α, β, j_1, τ_1 bestimmt werden.

und $$\psi_{(j_1\tau_1;\,j_2\tau_2)} = \psi_{(j_2\tau_2;\,j_1\tau_1)},$$

und da ferner $\nu_{j_1\tau_1}^{j_2\tau_2}$ positiv oder negativ ist, je nachdem das Niveau $j_2\tau_2$ über oder unter $j_1\tau_1$ liegt, so ist der Ausdruck

$$\frac{4\pi^2}{h} J_\mu \nu_{j_1\tau_1}^{j_2\tau_2} \psi_{(j_1\tau_1;\,j_2\tau_2)}$$

gleich einem $g_a f_a$ oder gleich einem $(-g f_e)$, je nachdem $j_2\tau_2$ über oder unter $j_1\tau_1$ liegt. Daher können wir den f-Summensatz (73) in folgender Form schreiben:

$$\frac{4\pi^2}{h} \cdot \frac{1}{2j_1+1} \sum_{j_2\tau_2} J_\mu \nu_{j_1\tau_1}^{j_2\tau_2} \psi_{(j_1\tau_1;\,j_2\tau_2)} = 3, \tag{75}$$

wo über alle in Betracht kommenden Niveaus $j_2\tau_2$ zu summieren ist, und jedesmal J_μ gleich J_ϱ oder J_ζ zu setzen ist, je nachdem in $S_{j_1\tau_1}^{j_2\tau_2}$ [Formeln (60a) bis (62c)] der Faktor ϱ^2 oder ζ^2 auftritt. Ausführlich schreibt sich (75) nach (60a) bis (65c) folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
\frac{4\pi^2}{h}\,\frac{1}{2j_1+1}\Big\{ & J_\varrho \cdot [-2\alpha j_1 + \beta(2\tau_1+1)] \cdot \frac{(j_1-\tau_1)(j_1-1-\tau_1)}{4j_1} \\
& + J_\varrho \cdot [-2\alpha j_1 - \beta(2\tau_1-1)] \cdot \frac{(j_1+\tau_1)(j_1-1+\tau_1)}{4j_1} \\
& + J_\zeta \cdot [-2\alpha j_1] \cdot \frac{(j_1+\tau_1)(j_1-\tau_1)}{j_1} \\
& + J_\varrho \cdot [2\alpha(j_1+1) + \beta(2\tau_1+1)] \cdot \frac{(j_1+\tau_1+1)(j_1+\tau_1+2)}{4(j_1+1)} \\
& + J_\varrho \cdot [2\alpha(j_1+1) - \beta(2\tau_1-1)] \cdot \frac{(j_1-\tau_1+1)(j_1-\tau_1+2)}{4(j_1+1)} \\
& + J_\zeta \cdot [2\alpha(j_1+1)] \cdot \frac{(j_1+\tau_1+1)(j_1-\tau_1+1)}{j_1+1} \\
& + J_\varrho \cdot [\beta(2\tau_1+1)] \cdot \frac{(j_1-\tau_1)(j_1+\tau_1+1)(2j_1+1)}{4j_1(j_1+1)} \\
& + J_\varrho \cdot [-\beta(2\tau_1-1)] \cdot \frac{(j_1+\tau_1)(j_1-\tau_1+1)(2j_1+1)}{4j_1(j_1+1)}\Big\} = 3
\end{aligned}$$

oder, nach kurzer Rechnung:

$$\frac{4\pi^2}{h}\{J_\varrho(2\alpha+\beta) + J_\zeta \cdot 2\alpha\} = 3.$$

Führt man für α und β ihre Werte aus (52) ein, so erhält man die einfache Beziehung zwischen den Trägheitsmomenten A, C und den noch offengelassenen Konstanten J_ϱ, J_z:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{A}+\frac{1}{C}\right)\cdot J_\varrho+\frac{1}{A}\cdot J_z=3. \tag{76}$$

Die Größen J_ϱ und J_z lassen sich aus dieser Gleichung einzeln nicht bestimmen. Jedoch kann man folgende plausible Symmetriebetrachtung anstellen: Bei den Übergängen, die mit einer „ϱ-Strahlung" verknüpft sind, gilt wegen $\varrho^2=\xi^2+\eta^2$ für die Intensität S_ϱ die Beziehung

$$S_\varrho=S_\xi+S_\eta,$$

ebenso für die Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$a_\varrho=a_\xi+a_\eta.$$

Wir setzen nun

$$J_\varrho=J_\xi+J_\eta, \tag{77}$$

was, bei Spezialisierung der Gleichung (76) für den Kugelkreisel ($A=C$), durch die in diesem Falle vorhandene Gleichwertigkeit der ξ-, η- und ζ-Achse nahegelegt wird. Dann ist nach (72) auch

$$f_\varrho=f_\xi+f_\eta. \tag{78}$$

Man kann also (76) auf die Gestalt bringen:

$$\frac{2J_z+J_\xi+J_\eta}{2A}+\frac{J_\xi+J_\eta}{2C}=3, \tag{79}$$

die offenbar aus der allgemeineren symmetrisch gebauten Gleichung für drei verschiedene Trägheitsmomente A, B, C:

$$\frac{J_\eta+J_\zeta}{2A}+\frac{J_\zeta+J_\xi}{2B}+\frac{J_\xi+J_\eta}{2C}=3, \tag{80}$$

durch die Spezialisierung $A=B$ hervorgeht.

Aus der Gleichwertigkeit der drei Glieder auf der linken Seite von (80) schließen wir:

$$J_\eta+J_\zeta=2A;\quad J_\zeta+J_\xi=2B;\quad J_\xi+J_\eta=2C \tag{81}$$

und daher für unseren Fall ($A=B$) unter Beachtung von (77):

$$J_\varrho=2C;\quad J_z=2A-C. \tag{82}$$

Mit den so bestimmten Werten von J_ϱ und J_z ist die Gleichung (76), d. h. der f-Summensatz, jedenfalls erfüllt. Daß darüber hinaus die aus

(81) erschlossenen Werte von J_ξ, J_η, J_ζ zu Ausdrücken für T und f führen, die man als naturgemäße Verallgemeinerungen bekannter Formeln ansprechen darf, kann man in folgender Weise zeigen:

Allgemein folgt aus (81):

$$J_\xi = B + C - A; \quad J_\eta = C + A - B; \quad J_\zeta = A + B - C \tag{83}$$

oder, wenn man die Massen des Kreiselmoleküls mit m_i, ihre körperfesten Koordinaten (bezogen auf die Hauptträgheitsachsen) mit $x_i' y_i' z_i'$ bezeichnet:

$$J_\xi = 2\sum_i m_i x_i'^2; \quad J_\eta = 2\sum_i m_i y_i'^2; \quad J_\zeta = 2\sum_i m_i z_i'^2. \tag{84}$$

Führt man in analoger Weise die Ladungen e_i des Moleküls ein, so lassen sich die Komponenten des elektrischen Moments in der Form schreiben:

$$\xi = \sum_i e_i x_i'; \quad \eta = \sum_i e_i y_i'; \quad \zeta = \sum_i e_i z_i'. \tag{85}$$

Die in (69) definierten Abklingungszeiten werden dann:

$$\left.\begin{aligned} T_\xi &= \frac{3c^3 \cdot \sum_i m_i x_i'^2}{8\pi^2 \nu^2 \cdot \left(\sum_i e_i x_i'\right)^2}, \\ T_\eta &= \frac{3c^3 \cdot \sum_i m_i y_i'^2}{8\pi^2 \nu^2 \cdot \left(\sum_i e_i y_i'\right)^2}, \\ T_\zeta &= \frac{3c^3 \cdot \sum_i m_i z_i'^2}{8\pi^2 \nu^2 \cdot \left(\sum_i e_i z_i'\right)^2}. \\ T_\varrho &= \frac{3c^3 \cdot \sum_i m_i (x_i'^2 + y_i'^2)}{8\pi^2 \nu^2 \cdot \left[\left(\sum_i e_i x_i'\right)^2 + \left(\sum_i e_i y_i'\right)^2\right]}. \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

Diese Ausdrücke sind in der Tat naheliegende Verallgemeinerungen der bekannten Formel

$$T = \frac{3c^3 m}{8\pi^2 e^2 \nu^2} \tag{87}$$

für den linearen Oszillator mit der Eigenfrequenz ν, der nur ein einziges „strahlendes" Teilchen von der Ladung e und der Masse m enthält.

Für die Größen f folgt ferner aus (72), (84) und (77):

$$\left.\begin{aligned} f_\xi &= \frac{2\pi^2}{h}\cdot\nu\cdot\sum_i m_i\left(\sqrt{\frac{4\varphi}{2j+1}}\cdot x_i'\right)^2,\\ f_\eta &= \frac{2\pi^2}{h}\cdot\nu\cdot\sum_i m_i\left(\sqrt{\frac{4\varphi}{2j+1}}\cdot y_i'\right)^2,\\ f_\zeta &= \frac{2\pi^2}{h}\cdot\nu\cdot\sum_i m\ \left(\sqrt{\frac{4\varphi}{2j+1}}\cdot z_i'\right)^2,\\ f_\varrho &= \frac{2\pi^2}{h}\cdot\nu\cdot\sum_i m_i\left(\sqrt{\frac{4\varphi}{2j+1}}\,(x_i'^2+y_i'^2)\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{88}$$

Auch diese Formeln sind naturgemäße Verallgemeinerungen des für ein „strahlendes" Teilchen geltenden Ausdruckes[1]):

$$f = \frac{2\pi^2}{h}\cdot\nu\cdot m\mathfrak{S}^2, \tag{89}$$

wenn man die Quadrate der klassischen Amplitudenvektoren $\mathfrak{S}^2$ durch die Quadrate der „charakteristischen" Übergangsamplituden $\mathfrak{A}^2$ ersetzt und über alle Teilchen summiert. Dabei sind z. B. bei einer ξ-Welle für zirkulare Strahlung die Komponenten der charakteristischen Amplituden (bezogen auf ein raumfestes System X, Y, Z):

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)_X} = \pm\,\mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)_Y} = \sqrt{\frac{2\varphi}{2j+1}}\cdot x_i',\\ &\mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)_Z} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{90}$$

also

$$\left[\mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)}\right]^2 = \frac{4\varphi}{2j+1}\cdot x_i'^2,$$

wie es die erste der Formeln (88) erfordert.

Für eine linear parallel z polarisierte Strahlung ist analog:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)_X} = \mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)_Y} = 0;\quad \mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)_Z} = \sqrt{\frac{4\varphi}{2j+1}}\cdot x_i',\\ &\text{also auch hier}\\ &\left[\mathfrak{A}^{(\xi)}_{(i)}\right]^2 = \frac{4\varphi}{2j+1}\cdot x_i'^2. \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

[1]) Vgl. F. Reiche und W. Thomas, l. c. Formel (3c).

Führt man nun den für die Strahlung maßgebenden Vektor des „Übergangsmoments“

$$\mathfrak{P} = \sum_i e_i \, \mathfrak{A}_{i0} \tag{92}$$

ein, so ist die ausgestrahlte Energie (pro Molekül eines unentarteten Niveaus) in bekannter Weise durch die Beziehung:

$$S = (2j+1) \cdot \frac{16 \pi^4 \nu^4}{3 c^3} \cdot \mathfrak{P}^2 \tag{93}$$

gegeben, die nach (85), (90), (91), (92) in der Tat die Ausdrücke (60), (61), (62) liefert.

Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung in Suspensionen [1]).

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

Es wird eine Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung und Polarisation des Lichtes in Suspensionen von größeren Teilchen (nahe der Wellenlänge des Lichtes) mitgeteilt und mit der Theorie verglichen. Es wird gezeigt, daß bei den untersuchten Suspensionen die Lichtzerstreuung nur qualitativ mit der Streuung an Elementarkugeln stimmt und eine bedeutende Beimengung von unpolarisiertem Lichte zu beobachten ist.

Wie bekannt, stimmen die elektromagnetischen Theorien der Lichtzerstreuung in trüben Medien von Rayleigh [2]) und Mie [3]) mit dem Experiment verhältnismäßig gut nur in Fällen, wenn die streuenden Elemente viel kleiner als die Wellenlänge des betreffenden Lichtes sind. Die größten Teilchen, an welchen eine mehr oder weniger befriedigende quantitative Übereinstimmung der erwähnten Theorien mit dem Experiment zu beobachten ist, sind die Teilchen von dispersem Kohlenstoff, deren Durchmesser sich der Wellenlänge des Lichtes schon beträchtlich nähert [4]). Es liegen auch die Beobachtungen von Talbot Paris über die Polarisation des Lichtes in gröberen Silbersuspensionen [5]) vor, die jedoch mit der Theorie schon etwas schlechter stimmen. In diesen Fällen wird die Beimischung von unpolarisiertem Lichte schon recht bedeutend. Noch größer ist diese Beimischung in gröberen Schwefelsuspensionen, die von mir untersucht worden sind [6]).

Bei noch gröberen Suspensionen, welche dabei aus verschiedenartigen Teilchen zusammengesetzt sind, werden die Verhältnisse noch komplizierter, weshalb die elektromagnetische Theorie der Streuung an Kugeln hier schon wenig paßt. Zieht man in Betracht, daß bei größeren Partikeln die Kräfte der Oberflächenspannung relativ viel schwächer sind als bei kleinen Elementen, so wird klar, daß bei wachsender Teilchengröße die Abweichungen von der Kugelgestalt immer bedeutender werden

---

[1]) Ergänzter und geänderter Vortrag auf dem V. russischen Physikertag zu Moskau.

[2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (4) **41**, 112, 274, 450, 1871; (5) **12**, 81, 1881; (5) **47**, 375, 1899; (6) **36**, 365, 1918.

[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[4]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **40**, 278, 1926.

[5]) T. Paris, Phil. Mag. **30**, 459, 1915.

[6]) ZS. f. Phys. **37**, 172, 1926.

müssen. Außerdem können die größeren Teilchen auch sehr verschiedene Innenstruktur aufweisen, weshalb die Lichtstreuung noch komplizierter wird. So ist es nahezu unmöglich, eine exakte Theorie für solche Fälle auszuarbeiten. Es können zwar annähernde Theorien der Lichtzerstreuung für solche Fälle entwickelt werden [1]), doch sind diese Theorien wegen der willkürlichen Annahmen, die ihnen zugrunde gelegt werden, nicht von großer Bedeutung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Erforschung der Lichtzerstreuung in grob dispersen Suspensionen von möglichst gleichartigen Teilchen und in der Prüfung, inwieweit eine solche Lichtzerstreuung auf die Zerstreuung an gleichartigen Kugeln zurückzuführen ist. Um eine Zerteilung der untersuchten Suspensionen von Mineralfarben und anderen Stoffen möglichst nach der Teilchengröße zu erhalten, wurde Aufschlämmung und Sedimentation verwendet. Dabei mußten die Teilchen, die der Kugel am ähnlichsten waren und die größten Dimensionen hatten, am schnellsten zu Boden sinken. Leider konnte hier die Stokessche Formel für die Fallgeschwindigkeit nur annähernd angewendet werden, da die Teilchen eine unregelmäßige Form aufwiesen und ihre Dichte wegen lockerer Struktur exakt nicht zu bestimmen war. Außerdem vereinigten sich im Niederschlag die einzelnen Elemente zu solchen Komplexen, die später nicht mehr zu zerteilen waren. Somit waren auch alle untersuchten Suspensionen aus verschiedenartigen Teilchen zusammengesetzt. Doch ist die Erforschung solcher Suspensionen auch von Interesse, da ähnliche Fälle hauptsächlich in der Natur und Technik vorkommen.

Die benutzte Apparatur bestand aus einem König-Martensschen Spektrophotometer, welches so aufgestellt war, daß seine Spalte sich in einer Vertikalebene befanden. Vor den Spalten war drehbar auf einem Spektrometertisch ein zylindrisches Glasgefäß aufgestellt, welches mit der zu untersuchenden Suspension gefüllt wurde. Die Lichtquelle nebst einigen Diaphragmen war mit dem Gefäß gekuppelt und konnte mit diesem um die Achse des Spektrometertisches gedreht werden. Die Zeichnung einer ähnlichen Apparatur ist in einer anderen meiner Arbeiten gegeben [2]). Bei den Polarisationsmessungen wurden die beiden Spalten des Spektrophotometers direkt durch das gestreute Licht beleuchtet. Bei den Messungen der Intensität des gestreuten Lichtes wurde

[1]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **35**, 464, 1926. Sämtliche anderen Theorien sind bei Hans Blumer, ebenda **38**, 920, 1926, nachzulesen.

[2]) Ebenda **37**, 176, 1926 (Fig. 4).

dagegen nur derjenige Spalt vom gestreuten Lichte beleuchtet, welcher die zu messende Komponente durchlassen konnte. Der andere Spalt wurde mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas von einer anderen Lichtquelle beleuchtet. Es wurde bei den Messungen immer die Lichtzerstreuung in der Apparatur (wenn das Gefäß mit reinem Wasser gefüllt war) berücksichtigt und eine entsprechende Korrektion eingeführt, die übrigens die Endwerte nur wenig änderte.

Bei den Messungen wurde die Polarisation P und die Intensität der in der Einfalls-Streurichtung schwingenden Komponente i_2 direkt gemessen. Die Intensität i_1 derjenigen Komponente, die senkrecht zur Einfallsebene schwingt, wurde durch Rechnung in folgender Weise ermittelt. Wie bekannt, ist:

$$P = \frac{i_1 + i_2}{i_1 - i_2};$$

daraus erhält man:

$$i_1 = i_2 \frac{1 + P}{1 - P}.$$

Der Ablenkungswinkel des Lichtes (zwischen der Primär- und Sekundärrichtung der Strahlen) ist durch Θ bezeichnet. i_1 und i_2 sind immer in solchen relativen Einheiten gegeben, daß bei $\Theta = 90^0$

$$i_1 + i_2 = 1.$$

Die direkt mit dem Spektrophotometer gemessenen Intensitäten des gestreuten Lichtes wurden, um die richtige Intensität zu erhalten, mit $\sin\Theta$ multipliziert. Sonst würde die sich ändernde Dicke der leuchtenden Schicht (in der Beobachtungsrichtung gemessen) die Beobachtungen beeinflussen. Eine ähnliche Korrektion wurde von mir bei der Messung der Lichtzerstreuung in Luft vorgenommen [1]). Selbstverständlich ist eine solche Korrektion nur dann möglich, wenn die Konzentration so klein wird, daß man die Helligkeit H der diffus strahlenden Suspension proportional der Schichtdicke annehmen kann. Eine besondere Messung zeigte, daß das hier wirklich der Fall war. Diese Messung wurde an einer Hg S-Suspension vorgenommen, die auch weiter betrachtet wird. Die Suspension befand sich in einer planparallelen Küvette. Das einfallende Licht wurde durch einen Spalt veränderlicher Breite durchgelassen, was eine Änderung der Schichtdicke der beleuchteten Suspension bewirkte. Um den linearen Gang von H mit wachsender Schichtdicke D

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 464, 1926.

zu zeigen, sind in Tabelle 1 die beobachteten Werte [1]) mit denjenigen zusammengestellt, die nach einer solchen Formel berechnet wurden:

$$H = 20 \cdot D.$$

Die Differenzen in Tabelle 1 geben ein Maß für die Genauigkeit aller weiterer Messungen. Hier ist die Wellenlänge des Lichtes, wie

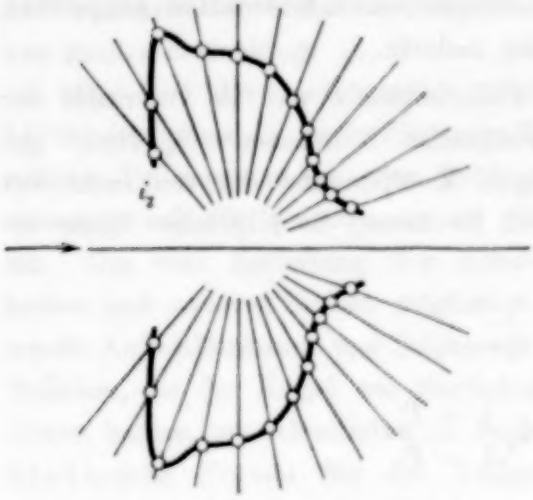


Fig. 1.

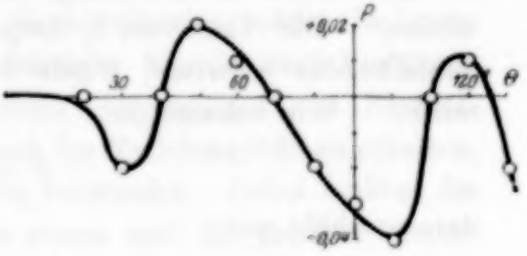


Fig. 2.

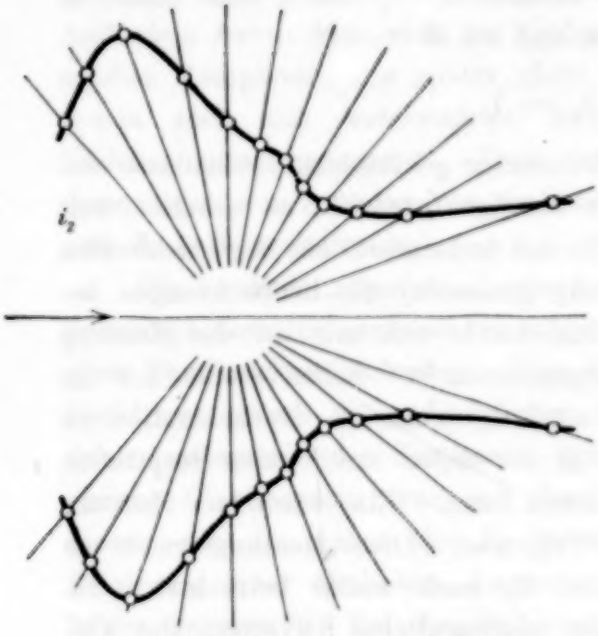


Fig. 3.

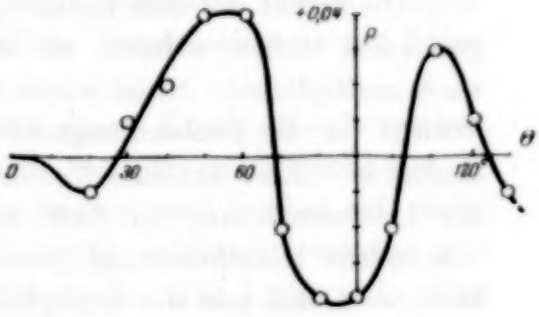


Fig. 4.

auch überall weiter, gleich 550 mμ. Diese Wellenlänge ist bei der Untersuchung schwach leuchtender Objekte wegen ihrer starken Wirkung auf das Auge am bequemsten.

[1]) Relative Werte.

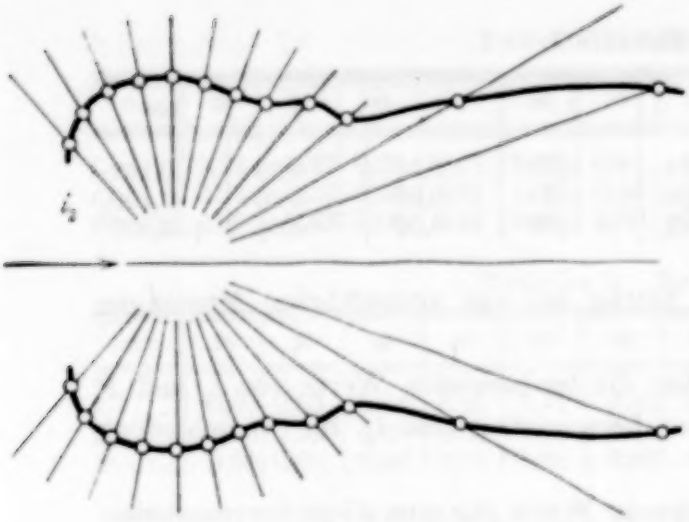


Fig. 5.

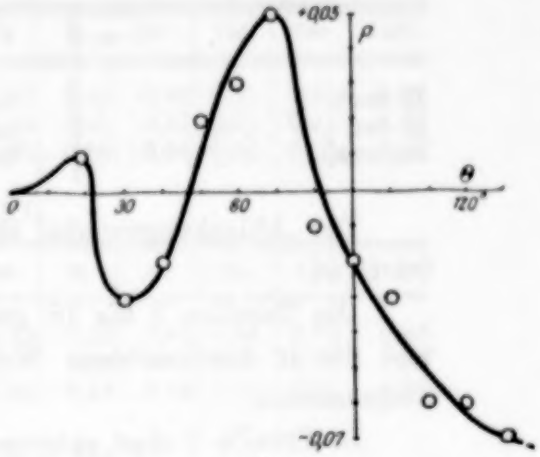


Fig. 6.

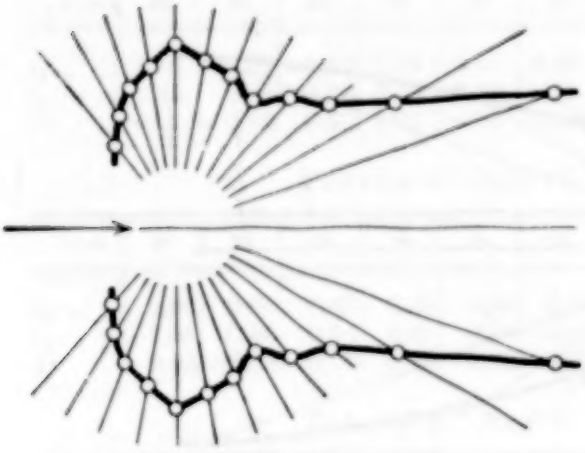


Fig. 7.

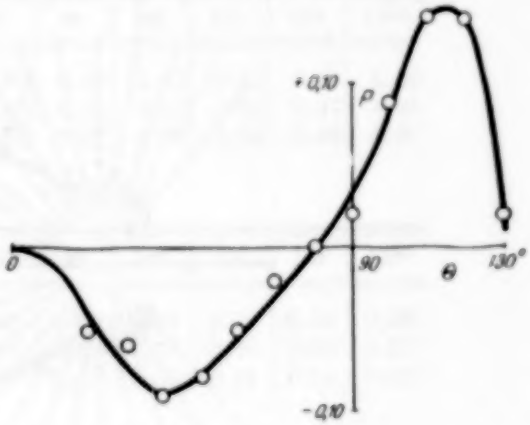


Fig. 8.

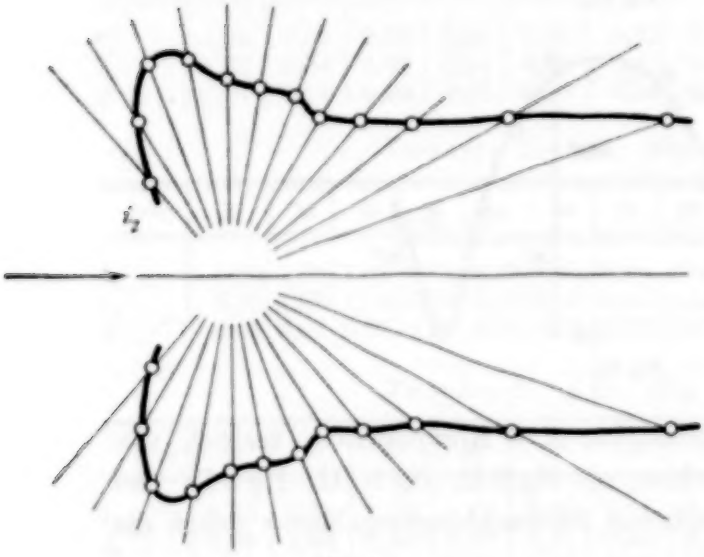


Fig. 9.

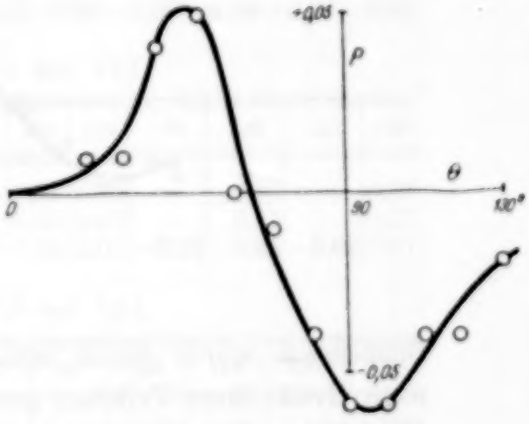


Fig. 10.

Tabelle 1.

D =	1	2	3	4	5 cm
H beob.	0,23	0,37	0,57	0,79	0,107
H ber.	0,20	0,40	0,60	0,80	0,100
Differenz	+ 0,03	— 0,03	— 0,03	— 0,01	+ 0,007

Der Ablenkungswinkel Θ betrug bei den vorgeführten Messungen 90 Grad.

Die Tabellen 2 bis 18 geben die beobachteten Werte von i_2 und P und die in beschriebener Weise berechneten von i_1 für verschiedene Suspensionen.

In Tabelle 2 sind entsprechende Werte für eine Zinnobersuspension gegeben. Diese Suspension wird weiterhin als Hg S I bezeichnet. Diese

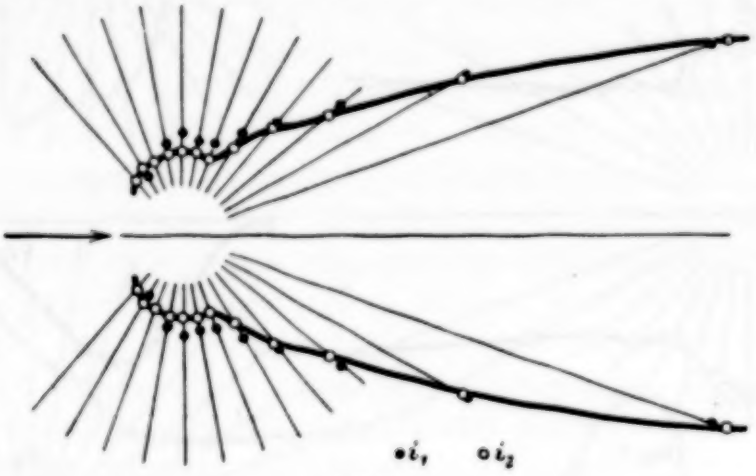


Fig. 11.

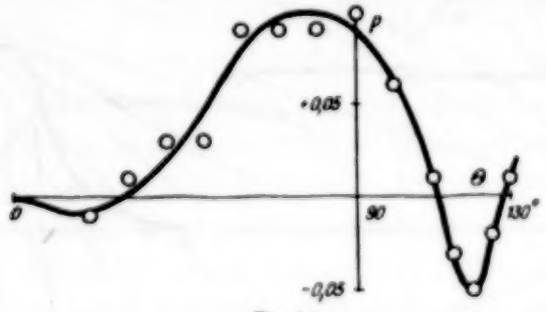


Fig. 12.

Suspension wurde durch Sedimentation in 4 Komponenten zerlegt, die, nach Größe ihrer Teilchen geordnet, als Hg S II, Hg S III, Hg S IV und Hg S V bezeichnet sind (entsprechende Beobachtungsergebnisse geben die Tabellen 3 bis 6).

Tabelle 2. Hg S I.

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	0,32	0,27	0,29	0,32	0,39	0,43	0,46	0,49	0,49	0,61	0,45	0,32
i_2 . .	0,32	0,28	0,29	0,31	0,38	0,43	0,48	0,51	0,53	0,61	0,44	0,33
P . .	0,00	**-0,02**	0,00	0,02	0,01	0,00	**-0,02**	**-0,03**	**-0,04**	0,00	0,01	-0,02

Tabelle 3. Hg S II.

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	0,90	0,53	0,44	0,41	0,41	0,42	0,43	0,48	0,63	0,86	0,78	0,68
i_2 . .	0,92	0,52	0,43	0,38	0,39	0,44	0,47	0,52	0,66	0,81	0,76	0,69
P . .	**-0,01**	0,01	0,02	0,04	0,04	**-0,02**	**-0,04**	**-0,04**	**-0,02**	0,03	0,01	**-0,01**

Tabelle 4. Hg S III. (Fig. 5 und 6.)

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	1,38	0,81	0,57	0,57	0,52	0,53	0,50	0,49	0,47	0,43	0,41	0,36
i_2 . .	1,35	0,86	0,59	0,55	0,49	0,48	0,49	0,51	0,50	0,49	0,47	0,42
P . .	0,01	**-0,03**	**-0,02**	0,02	0,03	0,05	**-0,01**	**-0,02**	**-0,03**	**-0,06**	**-0,06**	**-0,07**

Tabelle 5. Hg S IV. (Fig. 7 und 8.)

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	0,95	0,60	0,43	0,38	0,35	0,41	0,45	0,51	0,51	0,52	0,44	0,28
i_2 . .	1,05	0,66	0,51	0,45	0,39	0,43	0,45	0,49	0,43	0,39	0,33	0,27
P . .	**-0,05**	**-0,06**	**-0,09**	**-0,08**	**-0,05**	**-0,02**	0,00	0,02	0,09	0,14	0,14	0,02

Tabelle 6. Hg S V. (Fig. 9 und 10.)

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	1,25	0,86	0,68	0,60	0,48	0,50	0,48	0,47	0,53	0,57	0,50	0,31
i_2 . .	1,22	0,84	0,62	0,54	0,48	0,51	0,52	0,53	0,60	0,61	0,46	0,32
P . .	0,01	0,01	0,04	0,05	0,00	**-0,01**	**-0,04**	**-0,06**	**-0,06**	**-0,04**	**-0,04**	**-0,02**

Tabelle 7. *A* I. (Fig. 11 und 12.)

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	115	120	125	130°
i_1 . .	3,00	1,72	1,08	0,78	0,63	0,51	0,54	0,55	0,51	0,44	—	0,36	—	0,38
i_2 . .	3,06	1,69	1,00	0,74	0,53	0,43	0,45	0,45	0,45	0,43	—	0,41	—	0,37
P . .	**-0,01**	0,01	0,03	0,03	0,09	0,09	0,09	0,10	0,06	0,01	**-0,03**	**-0,05**	**-0,02**	0,01

Tabelle 8. *A* II. (Fig. 13 und 14.)

$\Theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	3,86	2,16	1,26	1,18	0,90	0,71	0,68	0,60	0,58	0,55	0,55	0,57
i_2 . .	3,83	1,84	0,96	0,77	0,51	0,40	0,39	0,40	0,42	0,49	0,48	0,50
P . .	0,01	0,08	0,14	0,21	0,28	0,28	0,27	0,20	0,17	0,06	0,07	0,07

Tabelle 2 ist durch Fig. 1 und 2 illustriert. Hier ist merkwürdig der kleine Wert von i_1 und i_2 bei kleinen Θ. Wie bekannt, müßte man hier gerade die bedeutendste Intensität erhalten (Mie-Effekt). Diese Erscheinung ist bei den folgenden Hg S-Suspensionen weniger ausgeprägt, was auf Änderungen deutet, die bei der Sedimentation entstanden sind [1]).

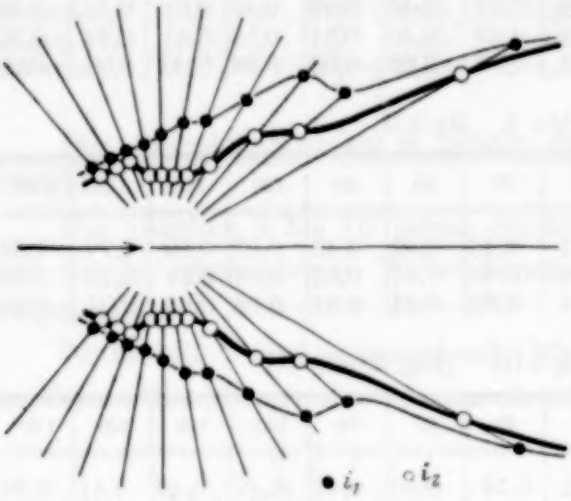


Fig. 13.

Die Polarisation ist sehr schwach, doch sind 3 „Inversionen" sicher festzustellen. Die Tabelle 3 gibt die Werte von i_1, i_2 und P für die erste Komponente der betrachteten Suspension. Die Größe (Durchmesser) der Teilchen beträgt hier nach einer mikroskopischen Messung etwa 3 bis 0,3 μ. Die Teilchen sind nicht besonders unregelmäßig, doch weisen sie eine komplizierte Struktur auf.

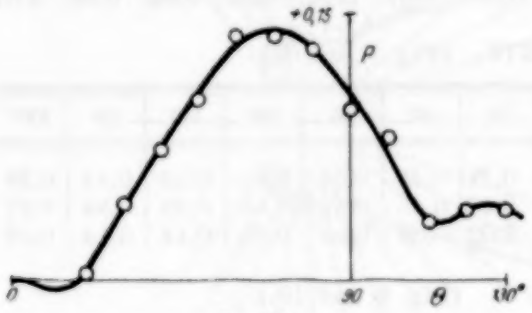


Fig. 14.

Tabelle 3 illustrieren die Fig. 3 und 4. Die Polarisation verläuft ähnlich wie bei Hg S I. Hg S II hat die größten und Hg S V die kleinsten Teilchen. Die Polarisation weist einen sehr verschiedenen Gang bei den verschiedenen Komponenten auf, wie es die Fig. 4, 6, 8 und 10 veranschaulichen.

In den Tabellen 7 und 8 sind die Beobachtungsergebnisse für die beiden Komponenten einer Suspension von Arsengrün vorgeführt. Arsengrün ist eine Verbindung von Kupferacetat und Kupferarseniat:

$$Cu(C_2H_3O_2)_2 . 3\,Cu(AsO_2)_2;$$

weiterhin werden die beiden Komponenten als A I und A II bezeichnet. Die obere Grenze der Teilchengröße ist hier etwa 2 μ. Die größeren Teilchen weisen eine unregelmäßigere Form auf als die kleinen.

A I gibt wie Hg S einige Inversionen der Polarisation. Bei A II ist dagegen P immer positiv.

---

[1]) Alle Suspensionen in Wasser.

Tabelle 9. *U* I. (Fig. 15 und 16.)

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	7,17	2,62	1,36	0,74	0,49	0,38	0,42	0,50	0,57	0,68	0,68	0,60
i_2 . .	7,50	2,66	1,25	0,64	0,43	0,35	0,39	0,50	0,61	0,65	0,60	0,51
P . .	**−0,02**	**−0,01**	0,04	0,07	0,06	0,04	0,03	0,00	**−0,04**	0,02	0,06	0,08

Tabelle 10. *U* II.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	6,50	4,03	2,29	1,66	1,18	0,87	0,73	0,66	0,62	0,59	0,60	0,65
i_2 . .	6,50	3,79	1,98	1,20	0,72	0,48	0,38	0,34	0,36	0,40	0,44	0,48
P . .	0,00	0,03	0,07	0,16	0,24	0,29	0,32	0,32	0,27	0,19	0,15	0,15

Tabelle 11. $Al(OH_2)_3$.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	2,08	1,28	0,96	0,80	0,81	0,66	0,64	0,57	0,55	0,47	0,44	0,45
i_2 . .	2,00	1,13	0,77	0,53	0,47	0,39	0,40	0,43	0,46	0,42	0,39	0,35
P . .	0,02	0,06	0,11	0,20	0,26	0,26	0,23	0,14	0,09	0,06	0,06	0,13

Tabelle 12. Kobaltblau.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	5,10	2,77	1,68	1,19	0,85	0,81	0,74	0,65	0,65	0,60	0,53	0,60
i_2 . .	4,89	2,50	1,33	0,80	0,53	0,41	0,38	0,35	0,41	0,42	0,44	0,45
P . .	0,02	0,05	0,12	0,20	0,23	0,33	0,32	0,31	0,23	0,18	0,09	0,14

Tabelle 13. Krapp.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
i_1 . .	10,0	4,60	2,77	1,64	1,03	0,93	0,60	0,50	0,50	0,50	0,56	0,53
i_2 . .	10,0	4,43	2,24	1,40	0,86	0,80	0,57	0,50	0,53	0,57	0,67	0,63
P . .	0,00	0,02	0,07	0,08	0,09	0,08	0,03	0,00	**−0,03**	**−0,07**	**−0,09**	**−0,09**

Tabelle 14. CdS I.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
P . .	**−0,03**	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	**−0,02**

Tabelle 15. CdS II.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130°
P . .	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	**−0,05**	**−0,08**	**−0,12**	**−0,07**

Bei Arsengrün ist der Mie-Effekt, also das Wachsen der Intensität bei der Verkleinerung von Θ ausgeprägter als bei Zinnober. Doch merkwürdigerweise ist hier dieser Effekt bei kleineren Teilchen (A II) größer als bei den größeren (A I). Bekanntlich ist öfter das Umgekehrte zu beobachten.

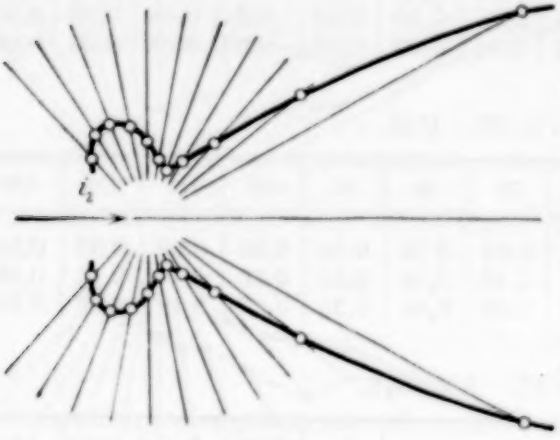


Fig. 15.

Die zwei Komponenten einer Ultramarinsuspension (U I und U II) sind ähnlich denen von Arsengrün.

Die Ultramarinteilchen sind, wie bekannt, sehr komplizierte Gebilde, die hauptsächlich aus Natriumaluminiumsilikaten und Schwefel[1]) bestehen.

Tabelle 9 und 10 geben die Beobachtungsresultate.

Die Teilchen sind bei Ultramarin etwa ebenso groß wie bei Arsengrün. Doch weisen hier die größeren Teilchen einen größeren Mieeffekt auf.

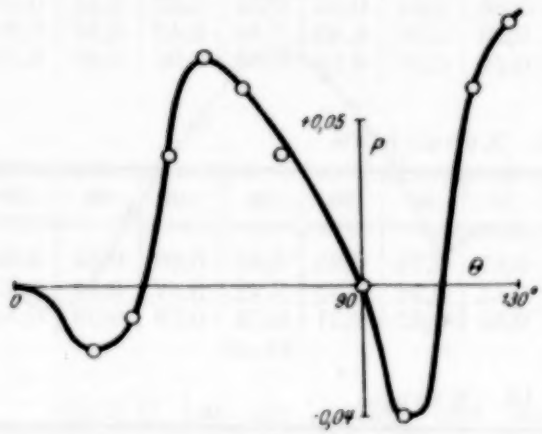


Fig. 16.

Ähnlich wie U II verhalten sich sehr viele Suspensionen. Bei mehreren ist dabei ein ausgeprägtes Minimum von P bei etwa $\Theta = 120^0$ zu bemerken, obwohl auch hier die Polarisation positiv bleibt. Tabelle 11 zeigt die Beobachtungsergebnisse für eine Aluminiumhydroxydsuspension dieser Art.

Ganz ähnlich verläuft die Lichtzerstreuung bei einer Kobaltblaususpension (Kobaltaluminate), welche in Tabelle 12 gegeben ist.

Die Suspension von Krapp [Farbe organischer Herkunft][2]) hat einen ähnlichen Charakter der Polarisation wie HgS V (Tabelle 6), doch ist der Mie-Effekt hier besonders groß, wie es die Tabelle 13 veranschaulicht.

Schließlich sei noch die Polarisation für einige weitere Fälle mitgeteilt. Tabellen 14 und 15 geben entsprechende Zahlen für zwei Komponenten einer Schwefelkadmiumsuspension (CdS I und CdS II).

[1]) R. Hofmann, Ultramarin. Braunschweig 1902.

[2]) Näheres siehe Viktor Pöschl, Farbwarenkunde, S. 95. Leipzig 1921.

Die Tabellen 16 und 17 geben die Werte von P für die zwei Komponenten einer Ockersuspension ($2\,Fe_2O_3 + 3\,H_2O$).

Tabelle 16. Ocker I.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	122,5	125	130	140°
P .	**-0,03**	**-0,02**	0,01	0,02	0,04	0,06	0,06	0,06	0,02	0,00	**-0,02**	**-0,03**	**-0,02**	0,02	0,03

Tabelle 17. Ocker II.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140°
P . .	0,00	0,00	0,02	0,05	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07	0,05	0,01	0,03	0,02

Die beiden Komponenten dieser Ockersuspension weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Komponenten von Arsengrün und

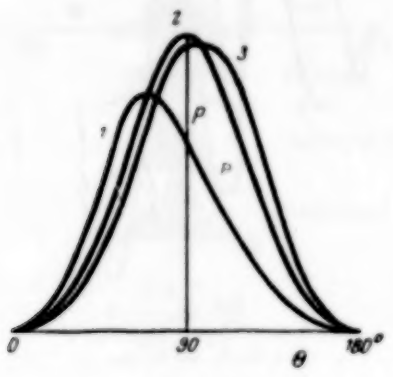


Fig. 17.
1. $a = 1$; $m' = \infty$.
2. $a = 0{,}8$; $m' = 1{,}25$.
3. $a = 1{,}5$; $m' = 1{,}33$.

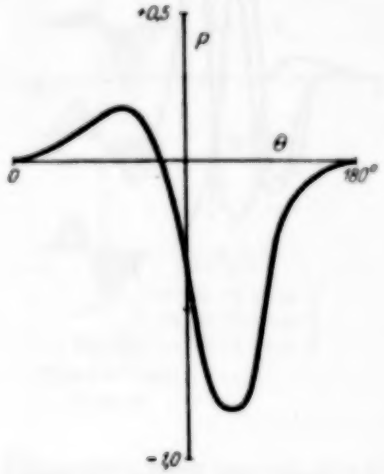


Fig. 18.
$a = 2{,}25$; $m' = 1{,}5$.

Ultramarin auf. Ähnlich wie bei Ocker II verläuft die Polarisation auch bei der Chromgelbsuspension ($PbCrO_4$, Tabelle 18), doch sind hier die Werte von P größer.

Tabelle 18. Chromgelb.

$\theta =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140°
P . .	0,01	0,05	0,10	0,17	0,20	0,22	0,24	0,25	0,18	0,14	0,06	0,10	0,06

Außer den hier betrachteten Suspensionen wurde noch eine Anzahl anderer Suspensionen untersucht, doch sind sie alle den hier vorgeführten sehr ähnlich.

Wir gehen jetzt zur Vergleichung der experimentellen Daten mit der Theorie über. Wir betrachten zuerst die Polarisation. Aus den Rechnungen

von Hans Blumer und anderer Autoren, die in den Arbeiten von Blumer zusammengestellt sind[1]), kann man die theoretischen Werte von P für die verschiedenen Fälle der Lichtzerstreuung an kleinen Kugeln erhalten. Der Vergleich der verschiedenen Fälle zeigt, daß bei fast allen relativen Brechungsexponenten m' für ein und dieselbe Teilchengröße die Polarisation einen ähnlichen Charakter aufweist. Bezeichnet man mit ϱ den Teilchenradius und mit λ' die Wellenlänge des Lichtes im betreffenden Dispersions-

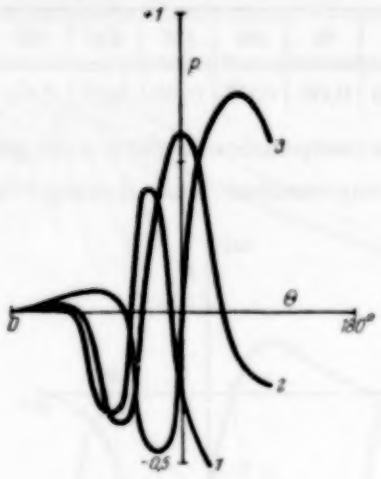


Fig. 19.
1. $\alpha = 4$; $m' = 1{,}5$.
2. $\alpha = 3$; $m' = \infty$.
3. $\alpha = 3$; $m' = 1{,}33$.

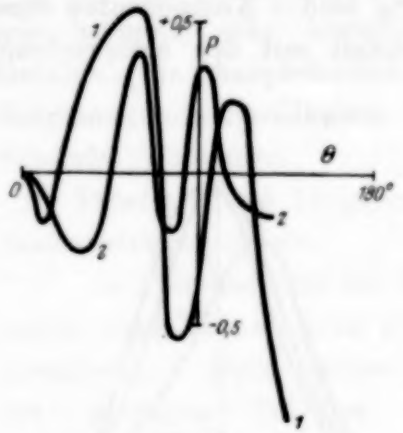


Fig. 20.
1. $\alpha = 5$; $m' = 1{,}47$.
2. $\alpha = 5$; $m' = \infty$.

mittel (in unserem Falle Wasser), so ist der Teilchenumfang in Wellenlängen gemessen:

$$\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'}.$$

In unserem Falle ist

$$\lambda' = \tfrac{3}{4} \cdot 550\,\mathrm{m}\mu = 413\,\mathrm{m}\mu.$$

Es können für verschiedene α folgende Typen der Polarisation festgestellt werden:

a) Ein Maximum von P, wenn $\alpha < 2$ ist (Fig. 17).

b) Ein Maximum und ein Minimum, wenn $2 \leqq \alpha < 3$ [Fig. 18, $m' = 1{,}5$, $\alpha = 2{,}25$][2]).

c) Zwei Minima, dazwischen ein Maximum, wenn $3 \leqq \alpha \leqq 4$ (Fig. 19).

d) Drei Minima und dazwischen zwei Maxima, wenn $\alpha = 5$ (Fig. 20).

---

[1]) Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 920, 1926.

[2]) Dieser Typus wird nur bei größeren m' erhalten.

Es werden hier nur diejenigen Richtungen in Betracht gezogen, in welchen die Polarisation gemessen wurde ($0^0 \leqq \Theta \leqq 130^0$).

Für größere Teilchen würde man noch ein verwickelteres Polarisationsbild erhalten, das hier nicht näher betrachtet wird.

In Fig. 21 bis 24 ist eine Zusammenstellung der theoretischen Kurven für P mit den beobachteten gegeben. Der Maßstab ist dabei so gewählt worden, daß alle Kurven möglichst ähnlich verlaufen. Man sieht, daß

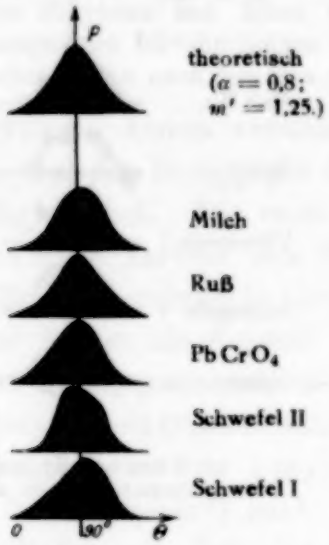


Fig. 21.
Polarisationstypus a.

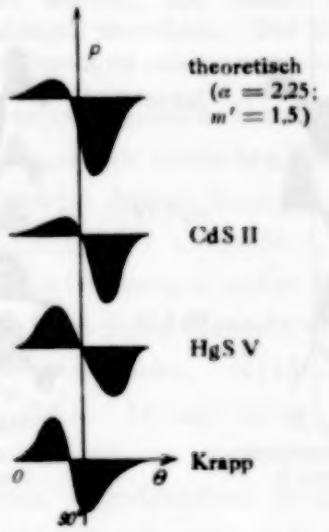


Fig. 22.
Polarisationstypus b.

die Beobachtungsergebnisse eine gewisse Übereinstimmung mit der Theorie aufweisen. Außer den hier betrachteten Suspensionen sind in Fig. 21 und 23 noch Suspensionen vorgeführt, die anderen Arbeiten entnommen sind [1]). Schließlich gibt Fig. 25 ein Schema der Überlagerung zweier theoretischer Kurven, die ihre Analogie in einigen Experimentalkurven findet [2]). Es muß aber betont werden, daß in allen Fällen die experimentellen Werte von P immer viel kleiner sind als die theoretischen, was auf Beimengung von unpolarisiertem Licht deutet. Diese Erscheinung kann folgendermaßen erklärt werden. Von den beobachteten Polarisationstypen ausgehend, kann man die entsprechende Teilchengröße leicht finden. Sie ist immer kleiner als diejenige, welche durch direkte mikroskopische Messung erhalten werden kann. Das zeigt, daß die beobachteten Teilchen aus kleineren Elementen zusammengesetzt sind, und zwar so, daß die

[1]) Schwefel: ZS. f. Phys. **37**, 172, 1926; Ruß: ZS. f. Phys. **40**, 278, 1926.
[2]) Die Beobachtungsergebnisse für Gips siehe ZS. f. Phys. **37**, 722, 1926.

großen Teilchen als eine sehr konzentrierte Suspension kleinerer Teilchen anzusehen sind. Bei großer Konzentration kann aber die mehrfache Streuung eine bedeutende Rolle spielen, was gewöhnlich die Polarisation verkleinert [1]). In unseren Fällen muß die mehrfache Streuung besonders

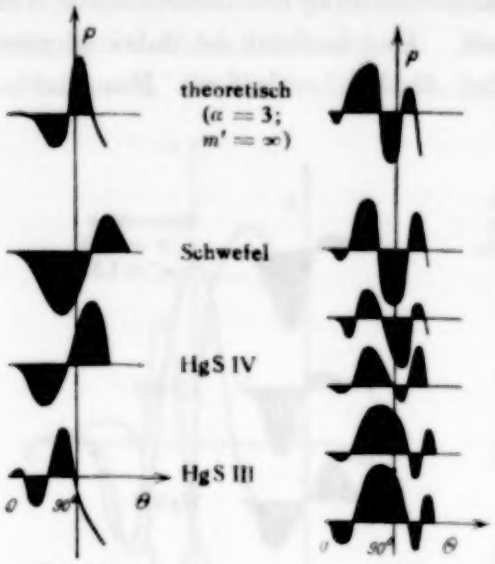


Fig. 23.
Polarisations-
typus c.

Fig. 24.
Polarisations-
typus d.

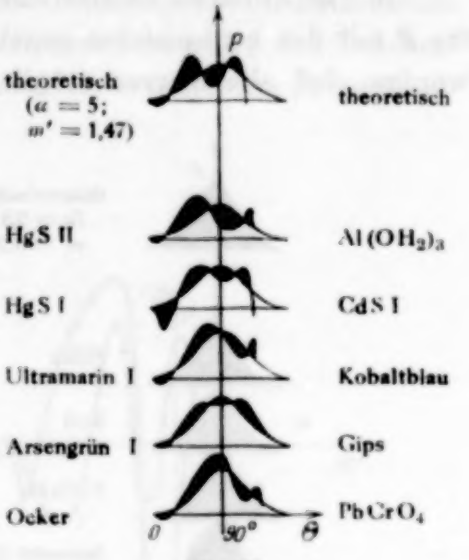


Fig. 25.
Überlagerung von den
Polarisationstypen a und d.

groß sein. Diese Tatsache erklärt auch, warum für i_1 und i_2 keine ausgesprochene zahlreiche Minima und Maxima vorkommen, wie es die Theorie fordert [2]).

Alles Gesagte zeigt, daß es nicht möglich ist, die Lichtzerstreuung in den betrachteten Suspensionen quantitativ auf Zerstreuung an Kugeln zurückzuführen, obwohl qualitativ eine gewisse Ähnlichkeit zu beobachten ist.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Uspenski auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung meiner Arbeiten herzlichst danken.

Phys. Institut der Moskauer Technischen Hochschule. November 1926.

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **36**, 548, 1926.
[2]) Vgl. die Kurven bei Hans Blumer, l. c.

Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Kalkspat.

Von **Axel Larsson** in Upsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1926.)

Mit Kalkspatkristallen sind in verschiedenen Ordnungen die Glanzwinkel für die $K\alpha_1$-Linien von Molybdän und Eisen bestimmt worden. Aus diesen Messungen ist der Brechungsindex für die beiden Wellenlängen berechnet. Die Berechnung der Röntgenwellenlängen nach dem Braggschen Gesetz ist näher besprochen worden.

Einleitung. Durch verschiedene experimentelle Untersuchungen ist dargelegt, daß das Braggsche Gesetz in seiner einfachen Form keine strenge Gültigkeit hat. Die erste erfolgreiche Arbeit dieser Art wurde im Siegbahnschen Institut von W. Stenström[1]) ausgeführt. Er bestimmte die Reflexionswinkel in verschiedenen Ordnungen unter Benutzung von Gips und Zucker als Kristall. Die Abweichung deutete er als eine Brechung der Röntgenstrahlen in der Kristallfläche. Hjalmar[2]) hat ähnliche Messungen mit Gipskristallen ausgeführt. Da nach diesen Arbeiten die Meßgenauigkeit in dem Siegbahnschen Institut gesteigert worden ist, konnte der Verfasser[3]) nach der oben angedeuteten Methode den Effekt quantitativ mit dem Vakuumspektrograph und mit Glimmerkristallen untersuchen. Dabei ergab sich, daß die Abweichung vom Braggschen Gesetz sich wirklich als eine Brechung in der Kristallfläche quantitativ erklären läßt. Die Untersuchung wurde für eine große Reihe von Wellenlängen ausgeführt und gab als Resultat, daß auch im Röntgengebiet für den Glimmerkristall die optische Dispersionsformel, für die normale Dispersion, ihre Gültigkeit behält.

Indirekt haben Bergen Davis[4]) und seine Mitarbeiter Untersuchungen hierüber für verschiedene Kristalle ausgeführt. Sie haben die Begrenzungsfläche des Kristalls so geschliffen, daß der Inzidenzwinkel bei der Kristallreflexion sehr klein wird. Die Ablenkung ist hierdurch erheblich vergrößert worden. Auch aus ihren Untersuchungen folgt, daß die optische Dispersionsformel für die normale Dispersion brauchbar ist.

---

[1]) W. Stenström, Exper. Unters. d. Röntgenspektra. Diss. Lund, 1919.

[2]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923.

[3]) A. Larsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** (A), Nr. 14, 1925; ZS. f. Phys. **35**, 401, 1926.

[4]) Bergen Davis and H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 537, 1922; C. C. Hatley and B. Davis, Phys. Rev. **23**, 290, 1924; B. Davis and R. v. Nardroff, Phys. Rev. **23**, 291, 1924; C. C. Hatley, Phys. Rev. **24**, 486, 1924.

Versuchsergebnisse. In der vorliegenden Arbeit, die im Frühling dieses Jahres ausgeführt wurde, ist die Abweichung vom Braggschen Gesetz aus Kalkspatkristall untersucht. Als Strahlungen sind diejenigen der Linien $K\alpha_1$, von Molybdän ($\lambda = 707{,}83$ X-E.) und Eisen ($\lambda = 1932{,}06$ X.-E.) benutzt. Nach dem Braggschen Gesetz soll für eine bestimmte Wellenlänge λ das Verhältnis $\frac{\sin \varphi_n}{n}\left(= \frac{\lambda}{2d}\right)$, wenn der Glanzwinkel φ_n in verschiedenen Ordnungen (n) gemessen wird, konstant sein. Dies ist nicht völlig der Fall. Die Abweichung ist aber bei

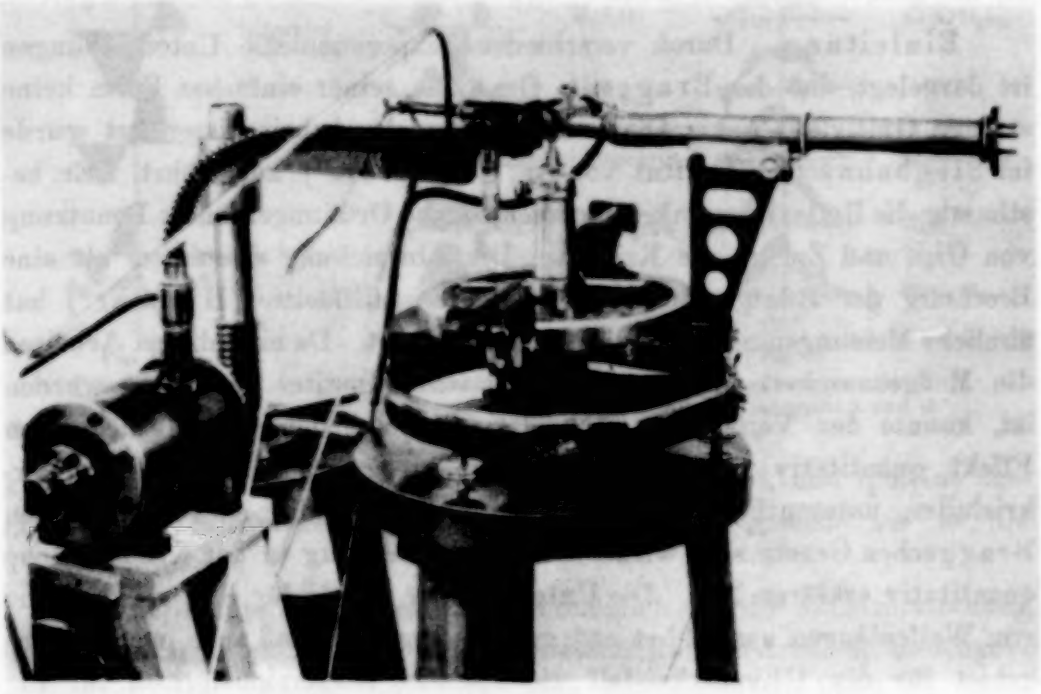


Fig. 1.

direkter Bestimmung sehr klein (nur einige Sekunden) und für eine bestimmte Wellenlänge ungefähr proportional der Gitterkonstante. Daraus geht hervor, daß beim Kalkspatkristall, der eine verhältnismäßig kleine Gitterkonstante hat, sehr hohe Forderungen an den Spektrographen gestellt werden müssen. Wie oben angedeutet ist, wurde bei den früheren Messungen mit Glimmerkristallen der Präzisionsvakuumspektrograph von Siegbahn benutzt. Dieser ist nach der Braggschen Fokussierungsmethode gebaut. Das Konstruktionsprinzip des jetzt angewandten Spektrographen ist schon früher von Siegbahn[1]) angegeben worden. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem oben erwähnten Vakuumspektro-

[1]) M. Siegbahn and A. B. Leide, Phil. Mag. (6) **38**, 647, 1919.

graphen besteht darin, daß hier die Röntgenstrahlen erst nach Reflexion an der Kristallfläche den Spalt passieren. Dieser Spektrograph ist vom Verfasser[1]) ausführlich beschrieben. Es mag darum hier nur erwähnt werden, daß die Drehung des Kristalls im Verhältnis zum System Spalt–Plattenhalter auf einer sehr genauen Kreisteilung abgelesen wird. Nach einer Exponierung der Röntgenlinie wird der Kristall um den Winkel $180 - 2\varphi_0$ gedreht und die Linie von neuem auf derselben Platte exponiert. Dadurch bekommt man auf der Platte zwei einander naheliegende Linien. Bezeichnen wir mit φ den Reflexionswinkel und mit

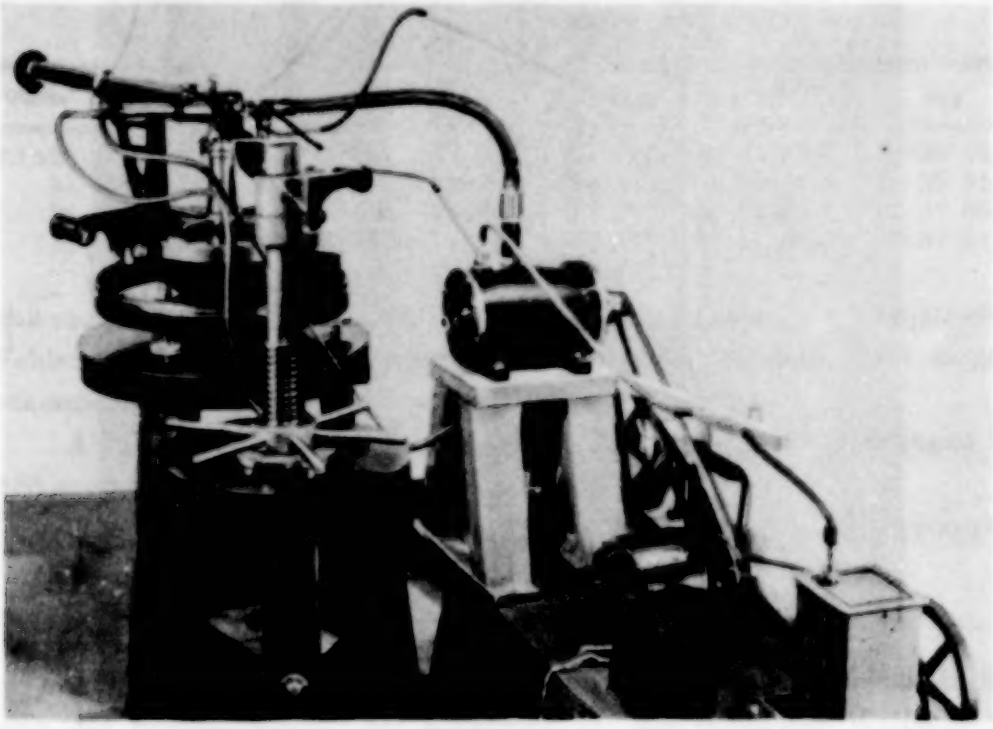


Fig. 2.

$\Delta\varphi$ einen kleinen Winkel, so ist $\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$. Der Winkel φ_0 wird auf der Präzisionsskale, die fünf Minuten-Teilstriche trägt, mittels zweier Mikroskope mit Okularmikrometern abgelesen. Die Okularmikrometer sind in Sekunden geteilt und die Ablesungen werden auf ein Zehntel einer Sekunde geschätzt. Die Einstellung des Kristalls wird durch Ablesung in jedem Mikroskop an fünf aufeinanderfolgenden Teilstrichen festgestellt. Jeder Teilstrich wurde dreimal abgelesen, so daß eine Lage vom Kristall sich als Mittel von 30 Ablesungen ergab. Der kleine

[1]) A. Larsson, Precision measurements of the K-Series of Molybdenum and Iron. Phil. Mag. 1927 (im Druck).

Winkel $\Delta\varphi$ wird durch Ausmessung des Abstandes Spalt–Platte ($= r$) und des Abstandes der beiden Linien auf der Platte ($= a$) berechnet. Dann ist $2\Delta\varphi = a : r$.

Die Breite des Spaltes war 0,02 mm. Als Stromquelle diente ein Transformator mit mechanischem Gleichrichter. Die Betriebsspannung betrug 40 bis 50 kV und die Stromstärke 7 bis 10 mA. Das Röntgenrohr aus Metall wurde mit einer rotierenden Molekularpumpe evakuiert. Der Kalkspatkristall, $K.N_3$ genannt, ist von Prof. Siegbahn gespalten. In Fig. 1 und 2 sieht man den Spektrographen nebst Röntgenrohr und

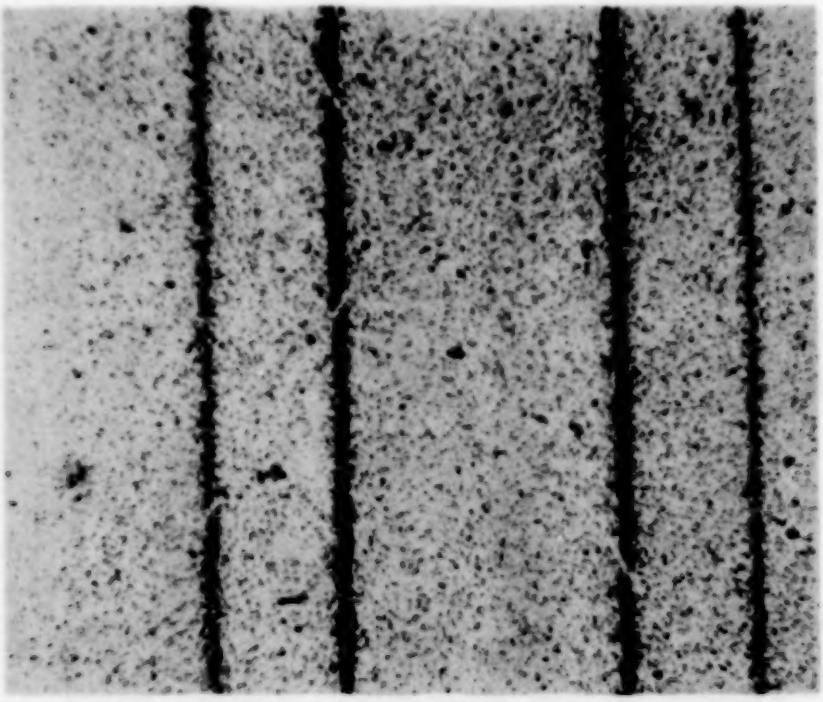


Fig. 3. Doppelaufnahme von Mo $K\alpha_1$ und α_2.

Pumpe. Fig. 3 ist eine etwa fünfundvierzigmal vergrößerte Doppelaufnahme des $K\alpha$-Dubletts von Molybdän. Die Glanzwinkelwerte sind auf 18° C nach der Formel $\varphi_{18} = \varphi_t + d\varphi$ reduziert. Mit dem Ausdehnungskoeffizient 0,0000104 ist der Korrektionsterm in Sekunden ausgedrückt $d\varphi = 2{,}15\,(t - 18)\,\mathrm{tg}\,\varphi$. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 für die Linie Mo $K\alpha_1$, und in Tabelle 2 für die Linie Fe $K\alpha_1$ zusammengestellt. Bei den Platten 19, 20, 27, 29, 24, 30, 26 und 28 ist der Abstand Spalt–Platte 432,76 mm, bei den Platten 37, 33, 34, 35 und 36 derselbe Abstand 622,11 mm.

Die Versuchsfehler sind in der oben erwähnten Beschreibung des Spektrographen ausführlich behandelt worden und es geht daraus hervor,

Tabelle 1. (Mo $K\alpha_1$.)

Platte	n	t	$2\varphi_0$	a (mm)	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
S.L. 19	1	19,6	13°20′ 2,0″	+ 0,6460	+ 5′ 7,9″	6°42′ 35,0″	6°42′ 35,4″
20	1	18,2	13 29 59,4	− 0,6068	− 4 49,2	6 42 35,1	6 42 35,2
27	1	19,9	13 30 1,1	− 0,6110	− 4 51,2	6 42 35,0	6 42 35,5
29	1	20,5	13 19 59,9	+ 0,6492	+ 5 9,4	6 42 34,7	6 42 35,3
37	1	19,2	13 20 2,2	+ 0,9276	+ 5 7,6	6 42 34,9	6 42 35,2
24	2	18,8	27 0 1,9	+ 0,1850	+ 1 28,1	13 30 45,0	13 30 45,4
30	2	18,9	27 0 1,4	+ 0,1814	+ 1 26,5	13 30 44,0	13 30 44,5
26	3	19,7	41 0 2,9	+ 0,2431	+ 1 55,9	20 30 59,4	20 31 0,6
28	3	19,8	41 5 0,6	− 0,3860	− 3 4,0	20 30 58,3	20 30 59,6

Tabelle 2. (Fe $K\alpha_1$.)

Platte	n	t	$2\varphi_0$	a (mm)	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}
S.L. 33	1	18,7	37°10′ 2,3″	+ 0,3079	+ 1′ 42,1″	18°35′ 52,5″	18°35′ 52,7″
34	1	19,3	37 15 3,9	− 0,6094	− 3 22,0	18 35 51,0	18 35 51,9
35	2	19,8	79 10 4,4	+ 0,909	+ 5 1,4	39 37 32,9	39 37 35,2
36	2	19,3	79 10 3,4	+ 0,910	+ 5 1,7	39 37 32,6	30 37 34,3

daß sämtliche bisher in der Röntgenspektroskopie bekannten systematischen Fehler von der Größenordnung bis zu einigen Zehnteln einer Bogensekunde eliminiert sein dürften.

Als Mittelwert der Glanzwinkel in den drei ersten Ordnungen bei 18° ergibt sich aus der letzten Kolumne:

$$\varphi_1 = 6°\,42'\,35{,}32'', \quad \varphi_2 = 13°\,30'\,44{,}9'' \quad \text{und} \quad \varphi_3 = 20°\,31'\,0{,}1''.$$

Die Mittelwerte der Glanzwinkel sind:

$$\varphi_1 = 18°\,35'\,52{,}3'' \quad \text{und} \quad \varphi_2 = 39°\,37'\,34{,}8''.$$

Aus den in verschiedenen Ordnungen erhaltenen Glanzwinkeln läßt sich der Brechungsindex des Kalkspats für die benutzten Wellenlängen berechnen. Wenn der Brechungsindex gleich μ gesetzt wird, so schreiben wir $\mu = 1 - \delta$, wo δ eine kleine positive Größe ist. Wenn φ_1 und φ_2 die Glanzwinkel in zwei verschiedenen Ordnungen n_1 und n_2 sind, so ist:

$$\delta = \frac{\dfrac{\sin\varphi_1}{n_1} - \dfrac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\dfrac{1}{n_1\sin\varphi_1} - \dfrac{1}{n_2\sin\varphi_2}}.$$

Nach der optischen Dispersionsformel bekommt man, wenn man von anomaler Dispersion absieht:

$$\delta = \frac{N e^2}{2\pi m \nu^2}.$$

Tabelle 3.

Linie	Ordnung	φ	$\delta \cdot 10^6$	$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^6$
Mo $K\alpha_1$	1	6° 42′ 35,32″	—	—
	2	13 30 44,9	$\delta_{1,2} = 1{,}91$	3,83
	3	20 31 0,1	$\delta_{1,3} = 1{,}81$	3,62
Fe $K\alpha_1$	1	18 35 52,3	—	—
	2	39 37 34,8	$\delta_{1,2} = 14{,}6$	3,92

Hier ist $N =$ Elektronenzahl pro Volumeneinheit, $e =$ Ladung des Elektrons, $m =$ Masse des Elektrons, $\nu =$ Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlung ($= c/\lambda$). Also

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{N \cdot e^2}{2\pi m c^2} = \text{Konstant.}$$

In der Tabelle 3 sind die experimentell gefundenen Werte von δ und δ/λ^2 zusammengestellt. (Die Wellenlängen sind in Å.-E. ausgedrückt.)

Der theoretisch berechnete Wert von δ/λ^2 ist $3{,}69 \cdot 10^{-6}$. Die Übereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten und dem experimentell gefundenen Werte von δ/λ^2 ist sehr gut. Wie früher aus Glimmerkristall gefunden ist, kann man für Röntgenstrahlen auch beim Kalkspat die optische Dispersionsformel für die normale Dispersion benutzen.

Es mag bemerkt werden, daß die experimentell gefundenen Werte im Hinblick auf die K-Absorptionskante von Calcium als eine anomale Dispersion gedeutet werden könnten. Dies ist jedoch ein Zufall, denn die Versuchsfehler sind größer als dieser Effekt.

Nach der oben erwähnten Methode von Bergen Davis hat Hatley[1]) mit Kalkspat und der Linie Mo $K\alpha_1$ für δ/λ^2 den Wert $2{,}03 \cdot 10^{-6}$ gefunden, was mit dem hier gefundenen Wert befriedigend übereinstimmt.

Das Braggsche Gesetz. Sämtliche zuverlässigen bis jetzt ausgeführten experimentellen Untersuchungen über die Brechung der Röntgenstrahlen geben eindeutig das Resultat, daß auch die Röntgenstrahlen, soweit die Meßgenauigkeit reicht, bei normaler Dispersion der Lorentzschen Dispersionsformel gehorchen. Das wegen der Brechung korrigierte Braggsche Gesetz hat die Form

$$n \cdot \lambda = 2d\left(1 - \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2}\right) \sin \varphi_n,$$

[1]) C. C. Hatley, Phys. Rev. **24**, 486, 1924.

wo λ die Wellenlänge im Vakuum, d der wirkliche Abstand der reflektierenden Atomebene, n die Ordnung des Spektrums und φ_n der Reflexionswinkel in der n-ten Ordnung sind.

Nach der Dispersionstheorie ist δ/λ^2 konstant. Daß diese Relation, innerhalb der Meßgenauigkeit, bei Kalkspat wirklich erfüllt ist, wird durch unsere Arbeit direkt dargelegt. Wenn man schreibt

$$d_n = d\left(1 - \frac{4\,d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2}\right),$$

so folgt, daß

$$n\,\lambda = 2\,d_n \sin\varphi_n.$$

d_n hat für jede Ordnung einen konstanten Wert, der für verschiedene Ordnungen verschieden ist. d ist der Abstand der Atomebenen, also die wirkliche Gitterkonstante.

Für die Wahl des Wertes von d gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. A. H. Compton, Beets und Defoe[1]) haben eine genaue Dichtebestimmung von Kalkspat ausgeführt und damit einen neuen absoluten Wert von $d = 3{,}029\,04 \pm 0{,}001$ Å.-E. bei 18° C berechnet. Zu bemerken ist, daß dieser Wert mit dem von Siegbahn angewandten, durch Vergleichung der Glanzwinkel bei Steinsalz und Kalkspat bestimmten, völlig übereinstimmt. Die oben erwähnten amerikanischen Forscher haben vorgeschlagen, für d in obigen Formeln den Wert 3,029 04 bei 18° C anzunehmen, was auch theoretisch richtig ist. Sie berechnen δ/λ^2 aus der Dispersionsformel.

Schon früher hat M. Siegbahn[2]) vorgeschlagen,

$$d_1 = d\left(1 - 4\,d^2 \cdot \frac{\delta}{\lambda^2}\right) = 3{,}029\,04 \text{ Å.-E.}$$

zu setzen, und wenn δ/λ^2 nach der Dispersionstheorie berechnet wird, bekommt er $d = 3{,}029\,45$ Å.-E. Sein Grund dafür ist, daß fast sämtliche genauen Wellenlängenbestimmungen in der ersten Ordnung ausgeführt sind und die meisten Wellenlängenwerte mit der Formel $\lambda = 2 \,.\, 3{,}029\,04 \sin\varphi$, ausgerechnet sind. Durch seine Wahl von d_1 gleich dem früher angewandten Wert der Gitterkonstante des unkorrigierten Braggschen Gesetzes, behalten die früher ausgerechneten Wellenlängen ihre Werte unverändert bei. Aus dem absolut bestimmten Werte $d = 3{,}029\,04 \pm 0{,}001$ Å.-E. geht hervor, daß der von Siegbahn vorgeschlagene Wert $d = 3{,}029\,45$ wohl innerhalb der Fehlergrenzen der absoluten Messung

[1]) A. H. Compton, N. H. Beets and O. K. Defoe, Phys. Rev. **25**, 625, 1925.
[2]) M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays. Oxford 1925.

von d fällt. Diese Tatsache nebst den großen praktischen Vorteilen sprechen kräftig für die Siegbahnsche Berechnungsmethode, welche im hiesigen Institut befolgt wird.

Es ist zu erwarten, daß bald genauere Werte von δ experimentell bestimmt werden. Nach der Methode von Compton müßten dann für jeden verbesserten Wert von δ sämtliche bisher gemessenen Wellenlängen umgerechnet werden, was für die Röntgenspektroskopie bedeutende Schwierigkeiten verursachen dürfte. Dagegen wird durch die Festlegung $d_1 = 3{,}029\,040$ Å.-E. die einzige Folge bei der Einführung eines verbesserten Wertes von δ nur die, daß d einen etwas veränderten Wert bekommt. Früher in erster Ordnung ausgemessene Wellenlängen behalten auch dann ihre Werte unverändert bei.

Die Siegbahnsche Berechnungsmethode ist so lange zu verwenden bis irgend eine so gute absolute Bestimmung des Wertes d der Gitterkonstante ausgeführt wird, daß die Festlegung dieses Wertes als begründet angesehen werden kann.

Da die hier experimentell gefundenen Werte von δ/λ^2 innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theoretischen Werte übereinstimmen, rechnen wir der Einfachheit halber mit dem theoretisch gefundenen Wert $\frac{\delta}{\lambda^2} = 3{,}69 \cdot 10^{-6}$. Das korrigierte Braggsche Gesetz bekommt dann für Kalkspat die Form:

$$n\lambda = 2d\left(1 - \frac{135}{n^2} \cdot 10^{-6}\right) \sin \varphi_n$$

oder

$$n\lambda = 2\, d_n \sin \varphi_n,$$

wo in X-E.

$$\begin{aligned}
d_1 &= 3029{,}040 \quad \log 2\, d_1 = 3.7823350\\
d_2 &= 3029{,}345 \quad \log 2\, d_2 = 3.7823787\\
d_3 &= 3029{,}404 \quad \log 2\, d_3 = 3.7823872\\
d_4 &= 3029{,}423 \quad \log 2\, d_4 = 3.7823898\\
d_5 &= 3029{,}433 \quad \log 2\, d_5 = 3.7823913\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\lim_{n \to \infty} d_n = d &= 3029{,}449 \quad \log 2\, d = 3.7823937
\end{aligned}$$

Für Steinsalz ist nach der Dispersionsformel $\frac{\delta}{\lambda^2} = 2{,}81 \cdot 10^{-6}$. Wenn $d_1 = 2814{,}000$ X-E. gewählt wird, so bekommt man analog wie für Kalkspat

$$n\lambda = 2d\left(1 - \frac{89}{n^2} \cdot 10^{-6}\right) \sin \varphi_n$$

oder $$n\lambda = 2 d_n \sin \varphi_n$$

$$d_1 = 2814{,}000 \quad \log 2 d_1 = 3.7503541$$
$$d_2 = 2814{,}188 \quad \log 2 d_2 = 3.7503831$$
$$d_3 = 2814{,}222 \quad \log 2 d_3 = 3.7503884$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\lim_{n \to \infty} d_n = d = 2814{,}250 \quad \log 2 d = 3.7503927$$

Um die Eindeutigkeit der Resultate bei Wellenlängenmessungen in verschiedenen Ordnungen bei Anwendung obiger Formel für Kalkspat zu beleuchten, berechnen wir die Wellenlängen aus den in den verschiedenen Ordnungen gemessenen Glanzwinkeln. Zum Vergleich sind auch dieselben Wellenlängen nach dem unkorrigierten Braggschen Gesetz $n\lambda = 2.3029{,}040 . \sin \varphi_n$ berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die erste Wellenlängenkolumne enthält die unkorrigierten Wellenlängen (λ_u). Die letzte Kolumne enthält den Mittelwert der korrigierten Werte.

Tabelle 4.

Linie	n	λ_u	λ	λ_{Mittel}
Mo $K\alpha_1$	1	707,831	707,831	—
	2	707,756	707,828	—
	3	707,746	707,831	707,830
Fe $K\alpha_1$	1	1932,066	1932,066	—
	2	1931,855	1932,050	1932,058

Es mag bemerkt werden, daß eine Bogensekunde in der ersten Ordnung etwa 0,028 X.-E., in zweiter Ordnung etwa 0,012 X-E. entspricht.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn danke ich herzlichst für seine stetige Hilfe und sein dauerndes Entgegenkommen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1926.

Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Palladium und Silber.

Von **Gunnar Kellström** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Dezember 1926.)

Mit dem neuen Siegbahnschen Tubusspektrometer sind folgende K-Linien des Silbers und des Palladiums in erster Ordnung ausgemessen worden: α_2, α_1, β_3, β_1, β_2. Die Linien α_1 und β_1 sind auch in der zweiten Ordnung absolut gemessen, und die Brechungsindizes in Kalkspat für die betreffenden Wellenlängen berechnet.

Präzisionsmessungen in der K-Reihe sind in den letzten Jahren von einer Reihe von Autoren ausgeführt worden. So haben Lang[1]), Weber[2]) und Schrör[3]) nach der Seemannschen „Schneidemethode" die betreffenden Reihen bei den Elementen 30 Zn bis 50 Sn ausgemessen. Leide[4]) mißt mit einem Siegbahnschen Tubusspektrometer älteren Modelles die Elemente 29 Cu bis 74 W (mit einigen Ausnahmen). Réchou[5]) hat die Elemente 73 Ta bis 92 U gemessen, und Cork und Stephenson[6]) haben alle Elemente von 50 Sn bis 83 Bi (außer 67 Ho) mit einem Spektrograph nach dem Prinzip von Rutherford und Andrade untersucht. Für Molybdän liegen Messungen vor, die von Allison und Armstrong[7]) mit einem Ionisationsspektrometer ausgeführt sind. Eine Zusammenstellung einiger der letzten Meßresultate findet sich bei Leide[4]). Mit einem neuen Tubusspektrometer, von Siegbahn konstruiert, hat schließlich A. Larsson[8]) Präzisionsmessungen in der K-Reihe des Eisens und des Molybdäns angestellt, die an Genauigkeit bis jetzt unerreicht sein dürften.

Die vorliegende Arbeit ist mit dem letzterwähnten Spektrometer ausgeführt. Das Instrument und dessen Einjustierung ist vorher ein-

---

[1]) Ann. d. Phys. **75**, 489, 1924.

[2]) ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 149, 1925.

[3]) J. Schrör, Ann. d. Phys. **80**, 297, 1926.

[4]) A. Leide, Diss. Lund 1925, ZS. f. Phys. **39**, 636, 1926.

[5]) M. G. Réchou, C. R. **180**, 1107, 1925.

[6]) J. M. Cork und B. R. Stephenson, Phys. Rev. **25**, 197, 1925; **27**, 138, 530, 1926.

[7]) S. K. Allison und A. H. Armstrong, ebenda **26**, 701, 1925.

[8]) A. Larson, Phil. Mag. 1926 (im Druck), und vorstehende Abhandlung dieser Zeitschrift.

gehend beschrieben worden [1]). Auch die übrige Apparatur ist die von Friman und Larsson benutzte, doch mit folgenden Änderungen. Das Hochspannungsaggregat ist gänzlich neu und besteht aus einem Hochspannungstransformator und vier Ventilröhren von Siemens & Halske. Der Transformator wird mit 135 Volt Wechselspannung von 50 Perioden betrieben. Der Glühstrom für die Ventilröhren und die Röntgenröhre wird durch Niedertransformierung derselben Wechselspannung erhalten. Die benutzte Hochspannung betrug ungefähr 50 kV und die Stromstärke 7 bis 8 mA. Das Aggregat, das sehr befriedigend funktioniert hat, kann einen ungefähr zweimal größeren Effekt liefern, die Röntgenröhre aber vertrug keine höhere Spannung als die oben erwähnte.

Die vorher benutzte Holwecksche Molekularpumpe ist gegen eine von Siegbahn konstruierte Molekularpumpe ausgetauscht, die in der Werkstatt des Instituts angefertigt ist. Diese Pumpe ist jetzt seit drei Monaten im Gebrauch und hat sich während dieser Zeit vorzüglich bewährt.

Als Gitter wurde Kalkspat benutzt. Zwei verschiedene Kristallexemplare von vorzüglicher Beschaffenheit, in den Tabellen mit Pk. 1 und Pk. 2 bezeichnet, kamen zur Verwendung. Sie sind von Dr. Steeg & Reuter in Homburg geliefert. Die Kristalle haben natürliche, unbehandelte Spaltflächen, sind von den Dimensionen $24 \times 14 \times 2{,}5$ mm und auf plane Glasplatten von den Dimensionen $25 \times 15 \times 6{,}5$ mm aufgekittet. Wie aus den Tabellen hervorgeht, geben die beiden Kristalle innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat. — Um die Planheit des Kristalles Pk. 2 zu prüfen, wurde auf der Platte K 35 Pd $K\beta_1$ relativ zur Linie $K\alpha_1$ gemessen, die auf dieselbe Platte gleichzeitig exponiert war. Es ergab sich für β_1 der Glanzwinkel $4^\circ\,55'\,7{,}3''$. Der durch absolute Messungen ermittelte Wert betrug $4^\circ\,55'\,8{,}8''$. Die Differenz ist also nur 1,5″, obgleich die reflektierenden Teile der Kristalloberfläche ungefähr 3 mm voneinander entfernt sind, was sich leicht berechnen läßt, wenn man den Abstand vom Spalt zur Rotationsachse des Kristalls (etwa 25 mm) und den Winkelunterschied zwischen α_1 und β_1 kennt (etwa 37′). Dies Resultat zeigt, daß die Krümmung der Kristallebene äußerst klein ist. Bei absoluten Messungen ist der Abstand zwischen den reflektierenden Teilen des Kristalls ungefähr zehnmal kleiner; der von der Krümmuug herrührende Fehler könnte höchstens 0,2″ betragen. Die Güte des Kristalles Pk. 1 wurde in derselben Weise festgestellt.

---

[1]) A. Larson, l. c., E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 814, 1926.

Die Exzentrizität der Präzisionsskale wurde dadurch untersucht, daß für jeden 30. Grad genaue Ablesungen mit beiden Mikroskopen (A und B) ausgeführt wurden. Die Differenzen der Ablesungen in A und B werden gegen die im Mikroskop A abgelesenen Gradzahlen in ein Diagramm eingetragen. Es ergab sich eine nahezu sinusförmige Kurve, deren Amplitude ungefähr 3,5″ betrug.

Die Tubuslänge ist zu 622,11 mm gemessen. Probeaufnahmen der $K\alpha_1$-Linie des Eisens ergaben mit den von Larsson bestimmten Wellenlängen genau übereinstimmende Werte, wodurch auch die richtige Einjustierung des Instrumentes erwiesen ist.

Folgende Linien in der K-Serie des Palladiums und Silbers sind ausgemessen: $\alpha_2\,\alpha_1\,\beta_3\,\beta_1\,\beta_2$. Für α_1 und β_1 sind absolute Messungen des Glanzwinkels sowohl in erster als in zweiter Ordnung ausgeführt. Für die β_1-Linie, die in der zweiten Ordnung ungefähr vier Stunden Expositionszeit erfordert, ist der Glanzwinkel nicht wie gewöhnlich durch „symmetrische Doppelaufnahme“ ermittelt, sondern durch Doppelaufnahme zusammen mit $K\alpha_1$ erster Ordnung, welche Linie nur eine halbe Stunde Expositionszeit erfordert. Da indessen der Glanzwinkel für $K\alpha_1$ erster Ordnung mit großer Genauigkeit bestimmt ist, wird der Fehler nach dieser Methode nicht wesentlich größer als bei den absoluten „symmetrischen“ Messungen. Fig. 1 zeigt eine vergrößerte Reproduktion Platte K 14, woraus man die vollständige Auflösung der Dublette $\beta_1\beta_3$ sieht.

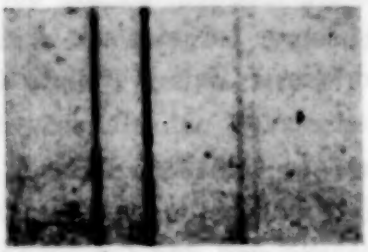


Fig. 1.

α_2 ist relativ zu α_1 und β_3 und β_2 relativ zu β_1 gemessen worden. Den von Leide[1]) bei Mo und Pd gefundenen schwachen kurzwelligen Trabanten zu β_2, von ihm β_4 genannt, habe ich weder bei Pd noch bei Ag beobachtet, wahrscheinlich wegen zu kurzer Expositionsdauer.

Sämtliche Glanzwinkel sind auf 18° C reduziert. Da der lineare Ausdehnungskoeffizient des Kalkspats senkrecht zu den reflektierenden Atomplänen 0,0000104 ist, wird der Korrektionswinkel $d\varphi$, in Sekunden ausgedrückt:

$$d\varphi = 2{,}15\ (t - 18)\ \mathrm{tg}\ \varphi.$$

Für die betreffenden Glanzwinkel betrug $d\varphi$ ungefähr 0,2″ für einen Celsiusgrad in der ersten Ordnung und 0,4″ in der zweiten Ordnung.

[1]) A. Leide, l. c.

Die Temperatur wurde auf 0,1° an zwei Thermometern abgelesen, die auf dem Skalenschutz lagen. Um zu untersuchen, ob der Kristall während der Exposition höhere Temperatur als die Umgebung hatte, wurde später ein neuer Kristallhalter angefertigt, welcher den nötigen Platz für ein Thermometer unmittelbar hinter dem Kristall hatte. Dies Thermometer zeigte in der Regel während der Exposition 0,2° höhere Temperatur als die beiden anderen, was einem Fehler von 0,04″ im Glanzwinkel entspricht. Dieser Fehler kann vernachlässigt werden.

Die Temperatur wurde gewöhnlich jede halbe Stunde während der Exposition abgelesen und der Mittelwert dieser Ablesungen bei Berechnung der Temperaturkorrektion benutzt. Die Expositionsdauer für eine einseitige Aufnahme betrug:

in erster Ordnung für α_1 und α_2 ungefähr 0,5 Stunden,
„ β_1 „ β_3 „ 2 „
„ β_2 „ 6 „
in zweiter Ordnung „ α_1 „ α_2 1,5 bis 2 „
„ β_1 „ β_3 4 „ 5 „

Die Platten wurden in einem Gaertnerschen Komparator ausgemessen. Jeder a-Wert in den Tabellen ist ein Mittel aus vier verschiedenen Mittelwerten, jeder aus zehn Einzelbeobachtungen (fünf auf jede Linie) berechnet. Der Fehler eines solchen a-Wertes dürfte höchstens 0,001 mm betragen, was 0,005 X-E. entspricht.

Das Resultat der absoluten Messungen findet sich in den Tabellen 1 bis 3, das der relativen in Tabellen 4 bis 5. $2\varphi_0 \pm 180^0$ ist der Drehwinkel des Kristalls zwischen den beiden Aufnahmen, a ist der

Tabelle 1. Pd $K\alpha_1$.

Nr. der Platte	Kristalle	Ordn.	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temp.	φ_{18}	λ
K 1	Pk. 1	1	11° 0′ 3,3″	0,7409	4′ 5,6″	18,2	5° 32′ 4,5″	584,281
2	„	1	1,0	0,7428	6,3	18,2	3,7	257
3	„	1	3,0	0,7401	5,4	17,0	3,9	263
4	„	1	2,4	0,7389	5,0	17,2	3,5	251
5	„	1	2,4	0,7391	5,1	17,0	3,5	251
6	„	1	3,1	0,7450	7,0	17,0	4,8	289
34	Pk. 2	1	1,9	0,7429	6,3	18,6	4,2	272
						Mittel:	5° 32′ 4,0″	584,266
K 7	Pk. 1	2	22° 10′ 1,3″	0,7987	4′ 24,8″	17,5	11° 7′ 12,9″	584,267
8	„	2	2,3	0,7918	22,5	17,5	12,2	257
9	„	2	2,5	0,7898	21,8	18,5	12,4	260
10	„	2	4,5	0,7847	21,5	18,0	13,0	268
						Mittel:	11° 7′ 12,6″	584,263

Tabelle 2. Ag $K\alpha_1$.

Nr. der Platte	Kristalle	Ordn.	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temp.	φ_{18}	λ
K 16	Pk. 1	1	10° 30′ 9,9″	0,7857	4′ 20,5″	18,0	5° 17′ 15,2″	558,278
17	„	1	5,8	0,7979	24,5	18,5	15,3	281
18	„	1	8,4	0,7893	21,7	18,6	15,2	278
19	„	1	9,9	0,7859	20,6	18,8	15,4	284
20	„	1	8,8	0,7869	20,9	18,7	15,0	272
21	„	1	8,1	0,7881	21.3	19,2	14,9	269
27	Pk. 2	1	3,1	0,8046	26,8	18,5	15,1	275
						Mittel:	5° 17′ 15,2″	558,277
K 22	Pk. 1	2	21° 10′ 3,7″	0,7710	4′ 15,6″	19,3	10° 37′ 10,2″	558,266
23	„	2	0,8	0,7828	19,5	19,0	10,6	272
24	„	2	0,7	0,7799	18,6	19,0	10,1	265
32	Pk. 2	2	4,1	0,7611	12,4	17,8	8,2	237
						Mittel:	10° 37′ 9,8″	558,260

Tabelle 3. Pd $K\beta_1$ und Ag $K\beta_1$.

Nr. der Platte	Kristalle	Linie	Ordn.	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temp.	φ_{18}	λ
K 12	Pk. 1	Pd $K\beta_1$	1	9° 44′ 55,8″	0,9717	5′ 22,2″	18,0	4° 55′ 9,0″	519,481
13	„	„	1	9 55 0,8	−0,8563	−4 43,9	18,0	8,5	467
14	„	„	2	15 20 3,9 [1]	0,7907	4 22,4	18,0	9 52 22,3	420
15	„	„	2	15 20 5,7 [1]	0,7895	4 21,6	19,3	24,1	446
31	Pk. 2	Ag $K\beta_1$	1	9 50 3,8 [1]	1,6238	8 58,4	18,2	4 41 47,0	496,009
26	Pk. 1	„	2	14 39 59,6 [1]	0,4892	2 42,2	18,3	9 25 26,8	031

Tabelle 4. Pd (Relative Messungen).

Nr. der Platte	Linie	Ordn.	Intervalle	a	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{Mittel}}$	λ
K 1	α_2	1	α_2 rel. α_1	0,4470	4,332	—	—
2	„	1	„	0,4508	4,369	—	—
3	„	1	„	0,4512	4,373	—	—
4	„	1	„	0,4519	4,380	—	—
5	„	1	„	0,4521	4,382	—	—
6	„	1	„	0,4480	4,342	—	—
34	„	1	„	0,4511	4,372	4,366	588,632
7	„	2	„	0,9155	4,372	—	—
8	„	2	„	0,9132	4,362	—	—
9	„	2	„	0,9147	4,370	—	—
10	„	2	„	0,9142	4,367	—	—
13	β_3	1	β_3 rel. β_1	0,0616	0,597	—	—
35	„	1	„	0,0635	0,616	0,619	520,093
14	„	2	„	0,1296	0,622		
15	„	2	„	0,1333	0,639	—	—
35	β_2	1	β_2 rel. β_1	1,0608	10,293	10,293	509,181

[1]) Doppeltexponiert relativ $K\alpha_1$ erster Ordnung.

Tabelle 5. Ag (Relative Messungen).

Nr. der Platte	Linie	Ordn.	Intervalle	a	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{Mittel}}$	λ
K 16	α_2	1	α_2 rel. α_1	0,4534	4,396	—	—
17	"	1	"	0,4528	4,390	—	—
18	"	1	"	0,4521	4,384	—	—
19	"	1	"	0,4525	4,388	—	—
20	"	1	"	0,4538	4,400	—	—
21	"	1	"	0,4529	4,392	—	—
27	"	1	"	0,4528	4,391	4,392	562,669
28	"	1	"	0,4543	4,405		
29	"	1	"	0,4529	4,392	—	—
22	"	2	"	0,9169	4,388	—	—
23	"	2	"	0,9172	4,390	—	—
24	"	2	"	0,9184	4,395	—	—
25	"	2	"	0,9156	4,382	—	—
32	"	2	"	0,9186	4,395	—	—
31	β_3	1	β_3 rel. β_1	0,0667	0,647	0,638	496,647
26	"	2	"	0,1307	0,628		
31	β_2	1	β_2 rel. β_1	1,0280	9,979	9,979	486,030

Linienabstand auf der Platte, woraus der Korrektionswinkel $2\Delta\varphi$ berechnet wird. Für die relativen Messungen ist die durch Differenzierung der Braggschen Gleichung erhaltene Formel

$$\Delta\lambda = 2d\cos\varphi\,\Delta\varphi$$

benutzt, wo φ der Mittelwert der Glanzwinkel beider Linien ist. Bei der Mittelwertsberechnung von $\Delta\lambda$ ist den Werten aus erster und zweiter Ordnung gleiches Gewicht beigelegt.

Als Gitterkonstante ist in erster Ordnung $d = 3029{,}04$ und in zweiter Ordnung $d = 3029{,}35$ X-E. benutzt, welch letzter Wert aus Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, S. 26, erhalten ist[1]). Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, stimmen die auf diese Weise erhaltenen λ-Werte aus der zweiten Ordnung sehr gut mit denen erster Ordnung bei Pd $K\alpha$ überein. Bei Ag $K\alpha$, sowie bei den β-Linien sind die Abweichungen größer, liegen aber doch innerhalb der Fehlergrenzen. Wenn in zweiter Ordnung dieselbe Gitterkonstante wie in erster benutzt wäre, würden die λ-Werte um etwa 0,06 X-E. kleiner ausfallen, wie aus Tabelle 7

[1]) Aus den bei Siegbahn angegebenen Daten erhält man für die Berechnung der Kalkspatgitterkonstante in verschiedenen Ordnungen (n) die Formel

$$d_n = 3029{,}45\left(1 - \frac{0{,}41}{3092{,}45\,n^2}\right)$$

woraus

$$d_1 = 3029{,}04,\quad d_2 = 3029{,}35,\quad d_3 = 3029{,}40 \text{ usw.}$$

Vgl. auch voranstehende Abhandlung von A. Larsson.

hervorgeht, wo die letzte Spalte die mit $d = 3029{,}04$ erhaltenen Werte aus zweiter Ordnung enthält. Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der λ-Mittelwerte aus der ersten Ordnung für sämtliche gemessenen Linien mit den entsprechenden $\frac{\nu}{R}$- und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werten[1]). Für die Rydbergsche Konstante R ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt.

Tabelle 6.
Zusammenstellung der Meßresultate aus der ersten Ordnung.

Linie	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
Pd $K\alpha_2$	588,632	1548,12	39,346
α_1	584,266	1559,68	39,493
β_3	520,093	1752,13	41,858
β_1	519,474	1754,22	41,883
β_2	509,181	1789,64	42,305
Ag $K\alpha_2$	562,669	1619,55	40,244
α_1	558,277	1632,29	40,402
β_3	496,647	1834,84	42,835
β_1	496,009	1837,20	42,863
β_2	486,030	1874,96	43,300

Tabelle 7.
Vergleichung der λ-Werte aus der ersten und zweiten Ordnung.

Linie	λ_1 $d = 3029{,}04$	λ_2 (korr. Formel) $d = 3029{,}35$	λ_2 (unkorr. Formel) $d = 3029{,}04$
Pd $K\alpha_1$	584,266	584,263	584,203
β_1	519,474	519,433	519,379
Ag $K\alpha_1$	558,277	558,260	558,203
β_1	496,009	496,031	495,980

Die ermittelten Glanzwinkel aus der ersten und zweiten Ordnung erlauben eine Berechnung des Brechungsexponenten (μ) in Kalkspat für die betreffenden Wellenlängen. Die Theorie gibt[2])

$$\delta = 1 - \mu = \frac{e^2 N}{2\pi c^2 m \nu^2}, \qquad (1)$$

woraus für Kalkspat hervorgeht:

$$\delta = 3{,}69 \cdot 10^{10} \lambda^2 \ (\lambda \text{ in cm}). \qquad (2)$$

---

[1]) $\nu = 1/\lambda$.

[2]) M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, S. 21—26; A. Larsson, vorstehende Abhandlungen d. ZS.

Wenn man für dieselbe Spektrallinie Glanzwinkel φ_1 und φ_2 in verschiedenen Ordnungen n_1 und n_2 gemessen hat, so kann δ aus folgender Formel berechnet werden:

$$\delta = \frac{\frac{\sin\varphi_1}{n_1} - \frac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\frac{1}{n_1\sin\varphi_1} - \frac{1}{n_2\sin\varphi_2}}. \qquad (3)$$

Tabelle 8 enthält das Resultat dieser Berechnungen. Die Winkelwerte sind Mittel aus den mit dem Kristall P. K. 1 aufgenommenen Platten. Die fünfte Spalte ($\delta_{\text{theor.}}$) enthält die aus Gleichung (2) berechneten, die vierte Spalte die aus Gleichung (3) berechneten Werte.

Tabelle 8.

Linie	φ_1	φ_2	$\delta_{\text{Exp.}}$	$\delta_{\text{theor.}}$	$\frac{\delta}{\lambda^2}\cdot 10^{-10}$
Pd $K\alpha_1$	5° 32′ 4,0″	11° 7′ 12,6″	$1.34\,.\,10^{-6}$	$1.26\,.\,10^{-6}$	3,92
Ag $K\alpha_1$	5 17 15,2	10 37 10,3	1,37	1,15	4,39

Da der wahrscheinliche Fehler der experimentell gefundenen δ-Werte ziemlich groß ist, kann man annehmen, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus Gleichung (3) berechneten übereinstimmen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Siegbahn, der mir diese Arbeit vorgeschlagen hat, möchte ich für seine große Gefälligkeit und das hilfreiche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1926.

Präzisionsmessungen in der L-Serie des Elements Tantal.

Von **Ina Wennerlöf** in Upsala.

(Eingegangen am 2. Januar 1927.)

Mit dem Siegbahnschen Präzisions-Tubusspektrometer sind neun der stärksten L-Linien (α_1, α_2, β_1, β_2, β_3, β_4, γ_1, γ_2 und γ_3) des Elements Tantal ausgemessen worden.

Dieses Jahr sind im hiesigen Institut mehrere Präzisionsmessungen im kurzwelligen Gebiet der K- und L-Serien ausgeführt worden. In der K-Serie hat Larsson[1]) die Elemente Mo und Fe und Kellström[2]) die Elemente Pd und Ag gemessen. Weiter hat Friman[3]) Messungen in der L-Serie der Elemente W bis U ausgeführt. Diese Untersuchungen sind von mir durch Ausmessung der Hauptlinien der L-Reihe des Elements Ta im letzten Herbst weiter gefördert.

Alle obenerwähnten Messungen sind mit dem neuen Siegbahnschen Präzisions-Tubusspektrometer ausgeführt worden. Dies Instrument und seine Einjustierung hat Larsson[4]) ausführlich und Friman[3]) in Kürze beschrieben. Einige Verbesserungen der elektrischen Apparatur, die seitdem vorgenommen sind, z. B. der Ersatz des mechanischen Gleichrichters durch Gleichrichterröhren, sind von Kellström[2]) beschrieben worden.

Bezüglich der Ausführung der Messungen verweise ich auf die obenerwähnte Beschreibung, die von Larsson publiziert worden ist.

Die Spannung wurde meistens bei 40 bis 50 kV und die Stromstärke bei 7 bis 9 mA gehalten. Um ermitteln zu können, ob die Wellenlänge mit der Spannung variierte, wurde eine Aufnahme der Ta $L\alpha_1$-Linie auch bei niedrigerer Spannung (25 kV) gemacht. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, liegt jedoch die Abweichung ganz innerhalb der Fehlergrenzen. Auch die Expositionszeit wurde variiert, so daß die Linie Ta $L\alpha_1$ unter übrigens gleichen Verhältnissen 3 Stunden exponiert wurde, während die normale Expositionszeit nur 45 Minuten betrug. Diese Platte, die infolge der Überbelichtung jedoch ziemlich schwierig auszumessen war, zeigt, daß auch die Dauer der Expositionszeit keine merkbare Einwirkung ausübt (siehe Tabelle 2). Die Expositionszeit für eine einseitige Aufnahme variierte übrigens zwischen 40 Minuten und 3 Stunden.

---

[1]) A. Larsson, Phil. Mag. 1926 (im Druck) und ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.
[2]) G. Kellström, ZS. f. Phys. **41**, 516, 1927.
[3]) E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926.
[4]) A. Larsson, Phil. Mag. 1926.

Tabelle 1. Fe $K\alpha_1$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 4	37° 15′ 3,1″	— 0,5997	— 3′ 18,8″	18,3°	18° 35′ 52,4″	1932,068
5	37 10 0,5	0,3134	1 43,9	18,0	18 35 52,2	1932,063
6	37 10 4,0	0,3075	1 42,0	17,7	18 35 52,8	1932,079
				Mittel:	18° 35′ 52,5″	1932,070

Tabelle 2. Ta $L\alpha_1$.

Platte	Spannung kV	Expositionszeiten Minuten	λ in X.E.
W 1	40	60	1518,854
2	47	45	1518,820
3	44	50	1518,851
7	45	40	1518,848
8	45	45	1518,882
15	50	180	1518,874
16	25	90	1518,828

Die Messungen wurden nach der Siegbahnschen Umlegungsmethode ausgeführt. Bei der Beobachtung des Kristalls wurde immer auf fünf benachbarte Fünfminutenstriche in jedem Mikroskop eingestellt und bei jedem Teilstrich wurden drei Ablesungen gemacht. Die Lage des Kristallkonus wurde also mittels 30 Ablesungen festgestellt. Der durch diese Messungen erhaltene Winkelwert wird in den folgenden Tabellen mit $2\varphi_0$ bezeichnet. Um den genauen Wert des Glanzwinkels φ zu bekommen, wurde der Abstand a der Linien auf der Platte gemessen und der entsprechende Winkelwert $2\Delta\varphi$ berechnet. Der gesuchte Winkel φ ist dann gleich $\varphi_0 + \Delta\varphi$ oder $\varphi_0 - \Delta\varphi$, je nachdem die Aufnahme „direkt“ oder „gekreuzt“ ist. Schließlich wurde eine Korrektion für die Veränderung der Gitterkonstante des Kristalls mit der Temperatur angebracht. Alle Glanzwinkelwerte wurden in dieser Weise auf 18° C reduziert.

Bei den Messungen wurden zwei von Dr. Steeg & Reuter, Homburg, gelieferte Kalkspatkristalle mit natürlichen, unbehandelten Spaltebenen benutzt, die sich besonders gut bewährt haben. Das Element Ta wurde als Blech an der Antikathode festgeklemmt. Alle Aufnahmen sind mit dem Tubus II ausgeführt, der 622,11 mm lang ist.

Die Platten wurden im allgemeinen in einem Gaertnerschen Komparator auf 0,0001 oder 0,001 mm genau ausgemessen, die schwachen Linien γ_2 und γ_3 in einem Komparator mit kleiner Vergrößerung auf

0,01 bzw. 0,001 mm genau. Es wurde immer auf die Mitte der Linien eingestellt. Bei der Bestimmung des a-Wertes wurden fünf Ablesungen auf vier verschiedenen Teilen der Mikrometerschraube gemacht, so daß jeder a-Wert ein Mittel aus 20 Einzelbeobachtungen ist.

Die Breite des Spaltes war bei den Platten 1 bis 6 0,02 mm und bei den Platten 7 bis 19 0,03 mm. Die Linien waren immer viel breiter als der Spalt. Um die Linienbreite zu messen, photometrierte ich zwei Platten mit Hilfe eines neuen, registrierenden Mikrophotometers. Die Breite der $L\alpha_1$-Linien der ersten Platte, die während normaler Zeit und mit einer Spaltbreite von 0,02 mm exponiert worden war, wurde auf diese Weise (in halber Höhe gemessen) zu 0,22 mm gefunden, während die zweite Platte, die überbelichtet und mit einer Spaltbreite von 0,03 mm exponiert worden war, eine Breite derselben Linien von 0,39 mm ergab.

Wie es aus Tabelle 3 bis 11 hervorgeht, beträgt die Maximalabweichung einer einzelnen Messung von dem Mittelwert bei den Linien α_1, β_1, β_2 und γ_1 nur 1″ und bei den übrigen schwächeren Linien 2 bis 4″. Da ein Winkel von 1″ einer Wellenlänge von 0,03 X-E. entspricht, sind darum die λ-Werte der ersterwähnten Linien mit drei Dezimalen und die der übrigen mit zwei Dezimalen berechnet worden.

Die Meßresultate sind in den Tabellen 3 bis 11 zusammengestellt. Tabelle 12 enthält eine Zusammenfassung der λ-Werte sämtlicher Linien nebst den entsprechenden Werten von v/R und $\sqrt{v/R}$. λ ist mit dem

Tabelle 3. Ta $L\alpha_2$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X-E.
W 3	29° 5′ 2,5″	1,855	10′ 15,0″	17,9°	14° 37′ 38,7″	1529,86
8	29 0 0,4	2,740	15 8,5	18,5	14 37 34,7	1529,75
15	28 59 58,0	2,754	15 13,1	18,6	14 37 35,9	1529,78
16	29 0 1,5	2,739	15 8,1	18,0	14 37 34,8	1529,75
				Mittel:	14° 37′ 36,0″	1529,78

Tabelle 4. Ta $L\alpha_1$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X-E.
W 1	29° 5′ 2,7″	— 0,4820	— 2′ 39,8″	18,2°	14° 31′ 11,5″	1518,854
2	29 5 2,2	— 0,4916	— 2 43,0	19,2	14 31 10,3	1518,820
3	29 5 2,5	— 0,4814	— 2 39,6	17,9	14 31 11,4	1518,851
7	29 0 1,1	0,4265	2 21,4	18,1	14 31 11,3	1518,848
8	29 0 0,4	0,4343	2 24,0	18,5	14 31 12,5	1518,882
15	28 59 58,0	0,4398	2 25,8	18,6	14 31 12,2	1518,874
16	29 0 1,5	0,4212	2 19,7	18,0	14 31 10,6	1518,828
				Mittel:	14° 31′ 11,4″	1518,851

Tabelle 5. Ta $L\beta_4$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 12	25° 10′ 3,9″	4,898	27′ 4,0″	19,0°	12° 48′ 34,4″	1343,14
13	25 10 0,3	4,898	27 4,0	19,1	12 48 32,6	1343,09
14	24 20 1,0	13,919	76 54,9	18,5	12 48 28,2	1342,97
				Mittel:	12° 48′ 31,7″	1343,07

Tabelle 6. Ta $L\beta_1$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 9	25° 10′ 4,9″	0,9149	5′ 3,3″	17,5°	12° 37′ 33,9″	1324,220
10	25 10 2,0	0,9232	5 6,1	18,3	12 37 34,2	1324,228
11	24 20 2,3	9,9760	55 7,6	17,9	12 37 34,9	1324,248
12	25 10 3,9	0,9163	5 3,8	19,0	12 37 34,3	1324,231
13	25 10 0,3	0,9202	5 4,8	19,1	12 37 33,2	1324,200
14	24 20 1,0	9,9791	55 8,6	18,5	12 37 35,0	1324,251
				Mittel:	12° 37′ 34,3″	1324,230

Tabelle 7. Ta $L\beta_3$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 9	25° 10′ 4,9″	— 3,313	— 18′ 18,4″	17,5°	12° 25′ 53,0″	1304,12
10	25 10 2,0	— 3,302	— 18 14,8	18,3	12 25 53,7	1304,14
11	24 20 2,3	5,716	31 35,2	17,9	12 25 48,7	1304,00
12	25 10 3,9	— 3,324	— 18 22,1	19,0	12 25 51,4	1304,08
13	25 10 0,3	— 3,309	— 18 17,1	19,1	12 25 52,1	1304,10
14	24 20 1,0	5,736	31 41,8	18,5	12 25 51,6	1304,08
				Mittel:	12° 25′ 51,8″	1304,09

Tabelle 8. Ta $L\beta_2$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 9	25° 10′ 4,9″	— 7,991	— 44′ 9,5″	17,5°	12° 12′ 57,5″	1281,872
10	25 10 2,0	— 7,973	— 44 3,5	18,3	12 12 59,4	1281,927
11	24 20 2,3	1,0694	5 54,6	17,9	12 12 58,4	1281,898
12	25 10 3,9	— 7,986	— 44 7,8	19,0	12 12 58,5	1281,901
13	25 10 0,3	— 7,983	— 44 6,8	19,1	12 12 57,2	1281,864
14	24 20 1,0	1,0773	5 57,2	18,5	12 12 59,3	1281,924
				Mittel:	12° 12′ 58,4″	1281,898

Tabelle 9. Ta $L\gamma_1$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 17	21°30′ 1,8″	1,172	6′ 28,6″	17,2°	10°48′ 14,9″	1135,600
18	21 35 0,6	0,266	1 28,1	18,1	10 48 14,4	1135,586
19	21 40 0,8	— 0,643	— 3 33,2	17,7	10 48 13,7	1135,565
				Mittel:	10°48′ 14,3″	1135,584

Tabelle 10. Ta $L\gamma_2$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 17	21°30′ 1,8″	— 5,67	—31′ 19,9″	17,2°	10°29′ 20,6″	1102,86
18	21 35 0,6	— 6,55	—36 11,7	18,1	10 29 24,4	1102,97
19	21 40 0,8	— 7,49	—41 23,4	17,7	10 29 18,6	1102,80
				Mittel:	10°29′ 21,2″	1102,88

Tabelle 11. Ta $L\gamma_3$.

Platte	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ in X.E.
W 17	21°30′ 1,8″	— 6,891	— 38′ 4,8″	17,2°	10°25′ 58,2″	1097,01
18	21 35 0,6	— 7,796	— 43 4,8	18,1	10 25 57,9	1097,00
19	21 40 0,8	— 8,666	— 47 53,3	17,7	10 26 3,6	1097,17
				Mittel:	10°25′ 59,9″	1097,06

Tabelle 12. 73 Ta.

Linie	λ in X.E.	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$L\alpha_2$	1529,8	595,69	24,4065
α_1	1518,85	599,97	24,4943
β_4	1343,1	678,50	26,0480
β_1	1324,23	688,15	26,2326
β_3	1304,1	698,78	26,4344
β_2	1281,90	710,88	26,6622
γ_1	1135,58	802,47	28,3279
γ_2	1102,9	826,26	28,7448
γ_3	1097,1	830,65	28,8209

Siegbahnschen Wert für die Gitterkonstante des Kalkspats bei 18° $\log 2d = 0{,}782\,3347 - 8$ berechnet. Für die Rydbergsche Konstante ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}040\,353\,1$ benutzt.

Tabelle 13. Frequenzdifferenz (ν/R) des Elements Ta.

$K(\alpha_1-\alpha_2)$		$L(\beta_1-\alpha_2)$		$L(\gamma_1-\beta_2)$		L_2-L_1
Stephenson und Cork[1])	Réchou[2])	Coster[3])	Wennerlöf	Coster[3])	Wennerlöf	Cork[4])
93,5	96,8	92,68	92,46	91,64	91,59	92,3

Als Kontrolle wurden einige Beobachtungen der Linie Fe $K\alpha_1$ ausgeführt, die von Larsson[5]) genau gemessen worden ist. Er hat den Wert $\lambda = 1932{,}066$ X-E. erhalten. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, stimmen meine Messungen mit diesem Werte gut überein. Die Abweichung, 0,004 X-E. entspricht einem Winkel von 0,14″.

Beim Vergleichen der λ-Werte der Tabelle 12 mit den von Hjalmar und Coster[6]) gefundenen λ-Werten ergeben sich ziemlich große Differenzen. Alle hier oben gegebenen Werte sind durchgehends höher als jene; der Unterschied variiert zwischen 0,4 und 0,9 X-E., was einer Winkeldifferenz von rund 15 bis 30″ entspricht.

Eine Gegenüberstellung mit den von Schrör[7]) erhaltenen Werten zeigt sehr variierende Differenzen. Wegen der Verschiedenheit der Meßmethoden sind aber unsere Werte nicht direkt vergleichbar.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, möchte ich hier für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein hilfreiches Interesse meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1926.

[1]) Phys. Rev. **27**, 138, 1926.
[2]) C. R. **180**, 1107, 1925.
[3]) ZS. f. Phys. **6**, 185, 1921.
[4]) Phys. Rev. **21**, 326, 1923.
[5]) A. Larsson, Phil. Mag. 1926 (im Druck).
[6]) D. Coster, ZS. f. Phys. **6**, 185, 1921.
[7]) J. Schrör, Ann. d. Phys. **80**, 297, 1926.

Eine neue Schaltung zur Messung des Abkühlungseffektes.

Von **H. Rothe** in Rostock [1]).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Januar 1927.)

Es wird eine neue Schaltung zur Messung des bei der thermischen Emission geladener Teilchen auftretenden Abkühlungseffektes unter Angabe einiger Messungen sowie weiterer Meßmöglichkeiten erläutert.

Gelegentlich einer früheren Untersuchung [2]) war vom Verfasser bei Oxydkathoden ein mit der Theorie nicht zu vereinbarender zu großer Abkühlungseffekt beobachtet worden, sobald ein durch Raumladung zwischen Kathode und Anode entstandenes Potentialminimum nur einen Teil des Sättigungsstromes zur Anode gelangen ließ. Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung konnte damals nicht gegeben werden.

Für die damaligen Messungen war die allgemein übliche Brückenschaltung [3]) verwendet worden, nur daß zur Heizung Wechselstrom von Tonfrequenz diente, um die Meßfehler zu vermeiden, die der Emissionsstrom, der nur in einem Brückenzweig fließt, hervorruft. Jedoch nimmt bei Wechselstromheizung die Empfindlichkeit der Meßanordnung stark ab (infolge der ungenaueren Strommessung und der unvermeidlichen Inkonstanz der Stromquelle), so daß auch bei ziemlich dünnen Heizdrähten nur gerade noch die Wärmeleistung gemessen werden kann, die bei der Emission eines Stromes von etwa 0,5 mA verbraucht wird. Es läßt sich aber die Empfindlichkeit der Meßanordnung außerordentlich steigern, indem zur Heizung zwar Gleichstrom verwendet wird, aber die Messung des Widerstandes der Glühkathode mit einem Wechselstrom von Tonfrequenz erfolgt, der dem Gleichstrom überlagert wird, und so schwach ist, daß er nicht oder nur verschwindend wenig mit zur Heizung beiträgt. Bei dieser Anordnung, die in der Figur dargestellt ist, fallen die erwähnten Nachteile der übrigen Schaltungen fort. Zu beachten ist

[1]) Es mußte diese Arbeit, der ursprünglich eine Reihe genauer Messungen beigefügt werden sollten, vorzeitig abgebrochen werden, so daß nur wenige mehr informatorische Messungen ausgeführt werden konnten. Da sich mit der entwickelten Meßmethode jedoch eine bisher wohl noch nicht möglich gewesene Meßgenauigkeit erreichen läßt, und um ferner frühere Messungen zu erklären und die Möglichkeit weiterer Messungen zu zeigen, soll diese Arbeit, die somit nur ein Bruchstück darstellt, veröffentlicht werden.

[2]) H. Rothe, ZS. f. Phys. **36**, 750, 1926.

[3]) A. Wehnelt und F. Jentzsch, Ann. d. Phys. **28**, 537, 1909; H. L. Cooke and O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 624, 1913.

jedoch auch bei dieser Schaltung, daß, wie bei der reinen Gleichstrommessung, der Emissionsstrom mit zur Heizung der Kathode beiträgt — positiv oder negativ, je nach dem Anschluß der Anode am negativen oder positiven Heizdrahtende — und daß durch große Widerstände im Heizkreis erreicht werden muß, daß der größte Teil des Emissionsstromes direkt zu dem Heizdrahtende, an dem die Anode angeschlossen ist, abfließt und somit im äußeren Heizkreis praktisch der reine Heizstrom gemessen wird. Erforderlichenfalls kann jedoch die Heizwirkung des Emissionsstromes auch vollkommen ausgeschaltet werden, indem der Emissionsstrom entsprechend den Angaben von C. Davisson und L. H. Germer [1]) der Kathode an beiden Enden und an einer Anzapfung in der Mitte zugeführt wird.

Der Versuch wird bekannterweise so ausgeführt, daß bei bestimmter konstant zu haltender Kathodentemperatur T (Heizdrahtwiderstand R) der Heizstrom J_h ohne Emission bzw. $J_h + \Delta J_h$ mit Emission gemessen wird. Unter Berücksichtigung der Heizwirkung des Emissionsstromes J_e ist dann die durch die Emission verbrauchte Wärmeleistung [2]):

$$\Delta N_h = R(\Delta J_h^2 + 2 J_h \Delta J_h + J_e^2/3 \pm J_e J_h) \text{ Watt},$$

wobei das positive Vorzeichen bei Anschluß der Anode am negativen Heizdrahtende, das negative Vorzeichen beim Anschluß an das positive Heizdrahtende zu setzen ist. Am besten werden für jeden Emissionsstrom beide Messungen ausgeführt und getrennt ausgewertet, denn es ist eine gute Meßkontrolle, wenn beide Messungen die gleiche Abkühlungsleistung ergeben. Die Austrittsarbeit der Elektronen φ_a^- (in Volt) errechnet sich aus dieser mit der in der früheren Arbeit (l. c.) abgeleiteten Gleichung (6)

$$\Delta N_h = J_e(\varphi_a^- + E + E_0).$$

(E Minimumpotential der Raumladung in Volt. E_0 Mittlere Wärmegeschwindigkeit der Elektronen in Volt.)

Bei den Versuchen, die mit der in der Figur gezeigten Schaltung ausgeführt wurden, bestand die Brücke aus einem 50 cm langen Schleifdraht von 0,8 Ohm Widerstand und den beiden Verlängerungswiderständen A und B, die den gesamten Brückenwiderstand auf 100 Ohm

---

[1]) C. Davisson and L. H. Germer, Phys. Rev. **20**, 300, 1922.

[2]) Die Ableitung dieser Formel ist sehr einfach, indem das Integral $N_h = \int_0^R J^2 \, dr$ ausgewertet wird, wobei $J = J_h + \Delta J_h \pm J_e$ und $J_e = c \cdot r$ zu setzen ist.

erhöhten. Im Nullzweig der Brücke, der durch einen Blockkondensator für den Gleichstrom gesperrt war, lag zur Abstimmung ein 3-Röhrenverstärker mit Telephon. Bei sorgfältigem Aufbau der Schaltung [1]) ließ sich für die Minimumeinstellung des Brückenschiebers dann ohne weiteres eine Genauigkeit von 0,2 mm erreichen, was einer Konstanz des Kathodenwiderstandes und damit auch der Kathodentemperatur von etwa 10^{-3} — 10^{-4} Proz. entspricht, ohne daß dies die Grenze der erreichbaren Genauigkeit darstellt. Allerdings müssen dabei alle Vergleichswiderstände beste und stromunabhängige Normalien sein, vor allem der Vergleichswiderstand R_n und der Widerstand R_1, an dem mit der Kompensationsanordnung K die Heizstromstärke gemessen wird. (Die Stromverzweigung in der Brücke muß natürlich berücksichtigt werden.)

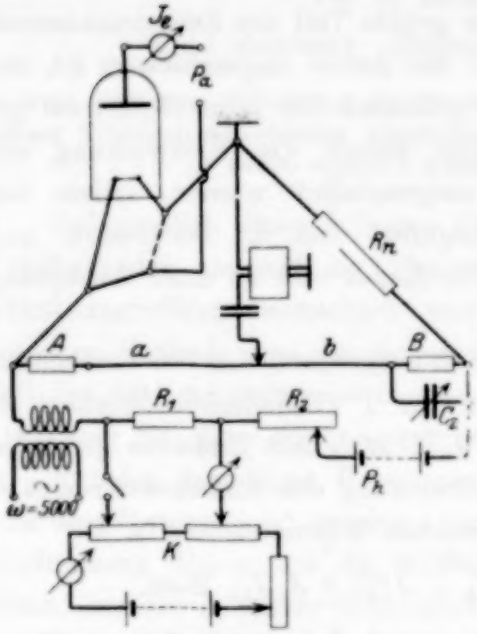


Fig. 1. Brückenschaltung zur Messung des Abkühlungseffekts.

Bei einem Heizstrom von $J_h = 0{,}3 - 0{,}5$ Amp. konnte in dieser Anordnung noch die Wärmeleistung gemessen werden, die bei der Emission von $J_e = 10^{-5}$ Amp. verbraucht wird.

Messungen an Wolframkathoden zeigten zunächst im Raumladungsgebiet ebenfalls einen bedeutend zu großen Abkühlungseffekt. Es ergab sich jedoch, daß dieser durch die Elektronen verursacht wird, die zu den Haltedrähten der Glühkathode fliegen und dabei Wärmeleistung von dieser fortführen, ohne daß sie aber vom Stromzeiger im Anodenkreis mitgemessen werden. Diese Störung läßt sich weitgehend vermeiden, indem möglichst kurze und nicht zu dünne Heizdrähte verwendet werden (wie dies bei den im folgenden erwähnten Versuchen geschah), oder auch vollständig unterbinden, indem die Kathodenhalter durch übergeschobene Glasröhrchen oder dergleichen gegen die Elektronen abgeschirmt werden. Es ergaben dann die Messungen, die an bestens entgasten und nach den

[1]) Meist muß parallel zu einem der Widerstände A oder B ein veränderlicher Kondensator von mehreren tausend Zentimeter Kapazität gelegt werden, damit die nie ganz gleichen Kapazitäten bzw. Induktivitäten der verschiedenen Brückenzweige abgeglichen werden können.

Angaben von S. Dushman[1]) hergestellten Röhren vorgenommen wurden, sowohl im Raumladungs- wie im Sättigungsgebiet eine fast konstante und in einem Bereich von $10^{-5} - 10^{-2}$ Amp. von der Stärke des Emissionsstromes unabhängige Austrittsarbeit. Für den verwendeten Wolframdraht, der sicherlich einen gewissen Thoriumgehalt besaß, wurden zwischen $\varphi_a^- = 4{,}1 - 4{,}3$ Volt schwankende Werte gemessen, da die Versuche nur oberflächlich durchgeführt werden konnten.

Die Messungen an technischen Oxydkathodenrohren, die wegen der gegebenen Konstruktion nur für Untersuchungen im Sättigungsgebiet geeignet waren, ergaben für größere Emissionsströme ($J_s \backsim 10^{-2}$ Amp.) die Austrittsarbeit ungefähr in Übereinstimmung mit den Werten, die aus der Richardsonschen Gleichung errechnet wurden ($\varphi_a^- \sim 1{,}5$ Volt), bei geringeren Strömen ($J_s \backsim 10^{-5}$ Amp.) jedoch ungefähr das zwei- bis dreifache von diesen. Ähnliche Ergebnisse erhielten ja auch Wehnelt und seine Mitarbeiter (l. c.) in ihren früheren Arbeiten und schoben diese Diskrepanz auf Gasreste, die auch tatsächlich alle hier zur Verfügung stehenden Oxydrohre zeigten.

Es wurden in letzter Zeit von G. Michel und J. Spanner[2]) ebenfalls aus dem Abkühlungseffekt errechnete Werte von Austrittsarbeiten für verschiedene Oxyde angegeben, die sehr gut mit den von J. Spanner[3]) aus Sättigungsstrommessungen errechneten übereinstimmen. Leider geben die Verfasser in dieser Arbeit nur einen Wert von ihren Messungen an. Es interessiert aber gerade bei Oxydkathoden die Austrittsarbeit bei verschieden starken Strömen, sowohl im Raumladungs- wie im Sättigungsgebiet. Die meisten technischen Oxydkathodenrohre besitzen eine ziemlich dicke Oxydschicht, die der Emissionsstrom in radialer Richtung durchfließen muß. Durch Messung des Abkühlungseffektes an solchen Kathoden im Raumladungsgebiet könnte nun einerseits der Widerstand r der Oxydschicht bestimmt werden, denn es ruft dieser eine Verminderung der Abkühlungsleistung um $J_e^2 r$ hervor, andererseits ließen die Messungen vielleicht eine Entscheidung zu, ob der Emissionsstrom in der Oxydschicht außer der Erwärmung noch weitere Effekte verursacht.

Ein weiteres Anwendungsgebiet dieser Schaltung wäre die Messung der Wärmeleistung, die beim Eintritt von Elektronen in Atomverbände frei wird. Solche Messungen sind wohl bisher noch nirgends in einwand-

---

[1]) S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald and C. A. Kidner, Phil. Rev. **25**, 338, 1925.

[2]) G. Michel und J. Spanner, ZS. f. Phys. **35**, 395, 1926.

[3]) J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609, 1924.

freier Weise durchgeführt worden, trotzdem ihnen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegenstehen, da sich auch die Voltadifferenzen im Vakuum hinreichend genau bestimmen lassen [1]).

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Institut für Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt, und es sei auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Barkhausen der herzlichste Dank für die rege Unterstützung ausgesprochen.

Zusammenfassung. Es wird eine Schaltung angegeben, die es ermöglicht, die bei der thermischen Emission geladener Teilchen umgesetzte Wärmeleistung mit größerer Genauigkeit als bisher zu bestimmen. Die Ursache des bei den früheren Messungen des Verfassers an Oxydkathoden im Raumladungsgebiet beobachteten anormalen Abkühlungseffektes wird aufgeklärt, und es wird gezeigt, daß bei Wolframkathoden, wie zu erwarten, sowohl im Raumladungs- wie im Sättigungsgebiet die aus der Abkühlung errechnete Austrittsarbeit für Emissionsströme von 10^{-5} — 10^{-2} Amp. unabhängig von dieser Stromstärke ist, soweit die bei den bisherigen Messungen erzielte Genauigkeit einen solchen Schluß zuläßt. Die Möglichkeit weiterer Messungen an Oxydkathoden sowie der Messung von Eintrittswärmen wird diskutiert.

Rostock, den 5. Januar 1927.

---

[1]) Siehe z. B. W. Schottky, ebenda **44**, 1011, 1914; H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

Zur Theorie des Kathodendunkelraumes.

(Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Güntherschulze.)

Von **R. Seeliger** in Greifswald.

(Eingegangen am 15. Januar 1927.)

Eine kritische Diskussion der Arbeiten von Güntherschulze über die Vorgänge vor der Kathode zeigt, daß von einer befriedigenden Theorie des Fallraumgebietes zurzeit wohl noch nicht die Rede sein kann und von dieser Seite her eine irgendwie eindeutige Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der Lichtemission nicht zu geben ist. — Das Fehlen eines Wiedervereinigungsleuchtens in der positiven Säule und in den flachen Rümpfen erklärt sich einfach dadurch, daß in diesen Gebilden die Trägerkonzentrationen zu klein sind. Im Glimmlicht liegen die Verhältnisse sicher ganz anders und eine Übertragung der Befunde an der Säule auf die kathodischen Entladungsteile ist nicht ohne weiteres möglich. — Die Gründe für und gegen das Auftreten eines Wiedervereinigungsleuchtens in den einzelnen Teilen der Glimmentladung werden ausführlicher besprochen. Die Diskussion führt zu einem wenig erfreulichen Bild von dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse und mahnt zu Vorsicht bei allen apodiktischen Behauptungen.

Güntherschulze hat zu den von mir in einer kurzen Notiz[1]) mitgeteilten Überlegungen zur Theorie des Kathodendunkelraumes einige Bemerkungen veröffentlicht[2]), auf die im folgenden einzugehen nicht unnötig sein dürfte, da es sich hier um Fragen handelt, die seit langem die an der Theorie der Glimmentladung interessierten Physiker beschäftigen und die meines Erachtens auch heute noch als durchaus nicht befriedigend beantwortet gelten müssen. Gerade deshalb wird es nützlich sein, wenn die verschiedenen Meinungen zu Worte kommen und die hier versteckten Schwierigkeiten dadurch deutlich hervorgehoben werden. Die beiden Fragen, um die es sich bei dieser Diskussion handelt, lassen sich kurz folgendermaßen formulieren: 1. Spielt bei der Lichtemission der kathodischen Entladungsteile der Glimmentladung auch ein Wiedervereinigungsleuchten eine merkliche Rolle, oder handelt es sich hier nur um ein Stoßleuchten? 2. Gibt es zurzeit schon eine einigermaßen befriedigende Theorie des Glimmsaumes? Zu der ersten Frage ist noch zu bemerken, daß sie bei schärferer Fassung in zwei Teilfragen zerfällt. Es handelt sich nämlich auch darum, ob in der Glimmentladung Wiedervereinigungen — und zwar zunächst unmittelbar zwischen Elektronen und positiven Ionen — überhaupt nicht in merklicher Menge stattfinden

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 601, 1926.
[2]) Ebenda **40**, 545, 1926.

oder ob solche Wiedervereinigungen zwar vor sich gehen, jedoch nicht mit einer merklichen Emission, insbesondere von Serienlinien, verbunden sind. Eine Verneinung dieser beiden Teilfragen und die der zweiten insbesondere wäre von großer, über das Interesse an der Theorie der Glimmentladung hinausgehender atomphysikalischer Bedeutung.

Die zweite Frage ist leichter zu beantworten, und zwar kann dies meines Erachtens nur mit einem glatten Nein geschehen. Das ist bedauerlich, aber es ist so; ich wenigstens habe seit langer Zeit vergeblich versucht, eine befriedigende Erklärung zu finden und habe sie auch in den Arbeiten anderer, und auch in der mir wohlbekannten Arbeit[1]) von Güntherschulze nicht finden können, auf die er Bezug nimmt. Mit dem Glimmsaum beschäftigt sich in dieser Arbeit nur ein kurzer Absatz auf S. 829; danach soll die Sachlage die folgende sein: „Die Zahl derjenigen im Fallraum gebildeten Sekundärelektronen, die gerade noch die Anregungsenergie im Fallraum erreichen und im Glimmlicht unter optimalen Anregungsbedingungen eintreffen, wird bei Annäherung an die Glimmlichtkante groß"; ferner: „diese Elektronen gehen nicht wie die Primärelektronen geradlinig durch das Gas, sondern werden diffus reflektiert" und endlich: „das große Konzentrationsgefälle vom Glimmlicht in den Fallraum verstärkt diese Rückdiffusion außerordentlich". Zunächst habe ich dazu zu bemerken, daß keiner dieser Sätze neu ist, sondern alle sich in früheren Arbeiten von mir finden, die also offenbar Güntherschulze unbekannt geblieben waren. Insbesondere die Rückdiffusion der Elektronen aus dem Glimmlicht gegen das Feld, der, wie ich glaube, eine wesentliche Rolle zukommt, habe ich zur Deutung des Glimmsaumphänomens zuerst eingeführt[2]). Dasselbe gilt von der Erklärung des Dunkelraumes durch den Abfall der Anregungsfunktionen nach der Seite größerer Elektronengeschwindigkeiten hin[3]). Nun wird man in den genannten Sätzen ebensowenig wie in meinen Vorschlägen zur Erklärung des Glimmsaumes eine befriedigende Lösung sehen können. Denn worauf es hier ankommt, ist gerade der Nachweis, daß man quantitativ auf diesem Wege den steilen Anstieg der Helligkeit aus dem Dunkelraum in das Glimmlicht erklären kann, der bis zu einer Steigerung im Verhältnis 1 : 5 auf der Strecke einer einzigen mittleren freien Elektronenweglänge geht[4]). Dieser Nachweis ist nicht erbracht, und es ist in der Arbeit von

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 810, 1925.
[2]) Zum Beispiel Phys. ZS. **25**, 59, 1924.
[3]) Zum Beispiel schon Ann. d. Phys. **59**, 609f., 1919.
[4]) Phys. ZS. **26**, 398, 1925.

Güntherschulze auch gar nicht der Versuch gemacht, ihn zu erbringen. Aus den auf S. 819 angegebenen Kurven würde ich sogar gerade herauslesen, daß man auf diesem Wege nicht zu einer Erklärung der Glimmsaumschärfe kommen kann. Ich hatte anfangs selbst die Hoffnung, durch Betrachtung der räumlichen Struktur der im Fallraum sich entwickelnden Elektronenlawine in Verbindung mit plausiblen Annahmen über die Form der Anregungsfunktionen eine Erklärung geben zu können. Die genauere Durchrechnung — ich habe mich der Arbeit unterzogen, in wochenlanger numerischer Rechnung diese wirklich durchzuführen — hat aber ergeben, daß dies nicht möglich ist, und hat mich veranlaßt, meine ursprüngliche Theorie aufzugeben und teils durch Einführung der Rückdiffusion, teils durch Benutzung der (von mir ursprünglich abgelehnten) Holmschen Theorie des Wiedervereinigungsleuchtens der Lösung beizukommen. Ich kann also nur sagen, daß ich zurzeit keine Möglichkeit sehe, die Glimmsaumschärfe aus der Annahme eines reinen Stoßleuchtens zu verstehen. Ein zweiter Punkt betrifft die optische Feinstruktur, die ich in einer Reihe von Arbeiten untersucht und in der „Glimmsaumregel" zusammenfassend beschrieben habe[1]). Auf diese geht Güntherschulze überhaupt nicht ein. Ich sehe in der Glimmsaumregel einen der wichtigsten Hinweise für eine Theorie und in ihrer Deutung eine der wichtigsten theoretischen Aufgaben und habe verschiedentlich betont, daß es bisher noch nicht gelungen ist, diese Deutung zu geben. Im Anschluß daran möchte ich aber noch auf einen anderen Punkt zu sprechen kommen. Güntherschulze sieht (l. c. S. 829) im Glimmsaum wie eine Reihe anderer Forscher eine Analogie zu den scharfen Schichtköpfen der geschichteten Säule. Diese Analogie scheint mir aber, ganz abgesehen von der in diesen beiden Entladungsteilen quantitativ gänzlich verschiedenen Sachlage, eine rein äußerliche zu sein, wie sie sich aus dem subjektiven Anblick ergibt. Untersucht man nämlich die Feinstruktur, so findet man, daß im Glimmsaum zuerst die Intensität der Frequenzen mit den kleinsten Anregungsspannungen ansteigt, während in den Schichtköpfen die Reihenfolge gerade die umgekehrte ist[2]). Dieser grundsätzliche Unterschied sollte immerhin zu denken geben und dürfte ein deutlicher Hinweis darauf sein, daß es sich hier um zwei Mechanismen handelt, die recht wenig miteinander zu tun haben.

Ich möchte nun auf die Theorie des Fallraumgebietes, wie sie Güntherschulze entwickelt hat, etwas allgemeiner zu sprechen kommen,

[1]) Zuerst Ann. d. Phys. 1919 (l. c.).
[2]) Vgl. z. B. Ann. d. Phys. **67**, 352, 1922.

da er ausdrücklich auf diese Theorie Bezug nimmt und da eine befriedigende Theorie des Glimmsaumes nicht zu trennen sein dürfte von einer Theorie der Vorgänge im Fallraumgebiet. Ich kann damit zugleich meine pessimistische Antwort auf die zweite der eingangs erwähnten Fragen noch näher begründen. Die Anschauung, daß im Dunkelraum sehr hohe Temperatur herrscht und demgemäß die Gasdichte klein und die freie Trägerweglänge groß ist[1]), scheint Güntherschulze nun nicht mehr zu vertreten. Ich glaube aber, daß der Mechanismus der im Fallraumgebiet sich entwickelnden Trägerlawinen überhaupt ein sehr viel komplizierterer ist, als dies Güntherschulze annimmt. Was zunächst die Elektronenlawine anlangt, so kommt man, wie dies Heis in einer inhaltsreichen Arbeit gezeigt hat[2]), mit summarischen Rechnungen nicht aus, sondern man muß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen mitberücksichtigen, und dann werden alle Überlegungen sogleich außerordentlich verwickelt. Auch die Kinetik der positiven Ionen kann man wohl nicht einfach dadurch erledigen, daß man annimmt, sie verlieren bei jedem Stoße im Mittel ein Viertel ihrer Energie. Man muß sich zurzeit wohl damit bescheiden, daß wir noch nicht in der Lage sind, irgendwie befriedigend den Mechanismus der Ionenlawine zu übersehen. Z. B. die neueren Ergebnisse von Dempster[3]) an langsamen Kanalstrahlen scheinen mir deutlich zu zeigen, wie wenig wir hierüber wissen und wie wenig wir vor allem vor Überraschungen sicher sein können, worauf ich im folgenden noch zurückkommen werde. Güntherschulze hat seine Theorie dann weiter ausgebaut und in einer interessanten Untersuchung[4]) über die Wärmeerzeugung an der Kathode und der Anode verwertet und implizite zu bestätigen versucht, so daß es also notwendig ist, hier auch auf diese Arbeit einzugehen. Der Gedanke, die Wärmeleitung im Fallraumgebiet in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, ist an sich sicher fruchtbar, aber die Verhältnisse scheinen mir noch lange nicht so weit geklärt zu sein, daß man hier bündige Schlüsse ziehen könnte. Ich möchte in dem hier interessierenden Zusammenhang nur auf die folgenden Punkte hinweisen: Für die an der Anode entwickelte Wärme erhält Güntherschulze einen Ausdruck, dessen erster Summand von den auf die Anode auftreffenden Elektronen herrührt, dessen zweiter Summand

---

[1]) ZS. f. Phys. **15**, 8, 1923 und meine Bemerkung dazu ebenda **16**, 211, 1923.
[2]) L. Heis, Phys. ZS. **25**, 25, 1924.
[3]) A. J. Dempster, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 552, 1925; Phys. Rev. **27**, 108, 1926; Nature **116**, 129, 1926.
[4]) ZS. f. Phys. **37**, 868, 1926.

den Bruchteil der im Gase entwickelten Wärme angibt, der durch Wärmeleitung an die Anode gelangt. Dieser Term erhält neben der Auftreffgeschwindigkeit v_0 der positiven Ionen auf die Kathode noch eine Größe A, die von größter Bedeutung für die ganze Theorie der kathodischen Entladungsteile ist. A ist nämlich definiert als das Verhältnis der Zahl der positiven Ionen, die in die Kathode einfließen, zur Zahl der Elektronen, die sie verlassen, und gibt also mit anderen Worten die längst gesuchte Stromverteilung an der Kathode. Güntherschulze hat diese Größe A in der ersten Arbeit berechnet und hatte nun durch einen Vergleich zwischen der daraus folgenden und der gemessenen Erwärmung der Anode die Möglichkeit, jene berechneten A-Werte zu kontrollieren. Dieser Vergleich ist, soviel ich sehe, allerdings nur für die Verhältnisse bei normalem Kathodenfall durchgeführt, die Übereinstimmung (vgl. Fig. 6, S. 875) ist aber, wie man unbedingt zugeben muß, eine so überraschend gute, daß man ohne Bedenken geneigt sein könnte, daraus auf die Richtigkeit der aus der Fallraumtheorie berechneten A-Werte und damit auf die Richtigkeit dieser Theorie selbst zu schließen. Ehe ich im einzelnen darauf eingehe, möchte ich aber die Hauptsache gleich vorwegnehmen. Es scheint mir nämlich, auch wenn man alles übrige als richtig hinnehmen will, der Beweis für die Übereinstimmung der beiden A-Werte und deshalb auch die eben daraus gezogene Schlußfolgerung durchaus nicht bündig zu sein. Denn die Größe A tritt in dem oben genannten zweiten Summanden auf in der Verbindung $A/(1 + A)$, und es ist, wenn A groß ist gegen 1, der Wert dieses Bruches stets nahe gleich 1, praktisch unabhängig davon, wie groß nun der Wert von A selbst ist. So z. B. findet Güntherschulze unter seinen Versuchsbedingungen für A den Wert 24, also für $A/(1 + A)$ den Wert 0,96; es dürfte wohl nicht gut möglich sein, diese Werte zu unterscheiden etwa von den Werten $A = 10$, $A/(1 + A) = 0{,}91$ oder von den Werten $A = 100$, $A/(1 + A) = 0{,}99$. Ich möchte damit nicht die große Bedeutung der thermischen Messungen an sich leugnen, wie sie in der besprochenen Arbeit ausgeführt worden sind, und sehe auch z. B. in der Fig. 8, S. 879, einen recht instruktiven Überblick über die der Größenordnung nach vermutlich richtig wiedergegebenen Verhältnisse, sondern ich möchte nur darauf hinweisen, daß man in ihnen keine Stütze für die Fallraumtheorie sehen kann, und daß man also keinen Grund hat, jetzt schon von einer befriedigenden Theorie der Vorgänge vor der Kathode zu sprechen und dann aus einer vermeintlichen solchen Theorie weiterhin Schlüsse auf den Mechanismus der Lichtemission im Dunkelraum und Glimmsaum zu ziehen.

Die in der oben erwähnten Fig. 6 zum Ausdruck kommende Bestätigung der theoretischen Überlegungen von Güntherschulze ist analytisch enthalten in der ebenfalls schon erwähnten Formel für die an die Anode in Bruchteilen der Gesamtenergie gelangende Wärmemenge, die wir näher betrachten wollen:

$$Q = \frac{v_a + \varphi}{V} + \frac{A}{1+A} \cdot \frac{V - v_0}{V} \cdot \frac{x}{c}.$$

Es bedeutet darin V den Kathodenfall, v_a die mittlere Voltgeschwindigkeit, mit der die Elektronen auf die Anode treffen, v_0 die mittlere Voltgeschwindigkeit, mit der die positiven Ionen auf die Kathode treffen, φ die Eintrittswärme der Elektronen, c den Abstand der Elektroden voneinander und x_0 eine Rechengröße von der Dimension einer Strecke, die durch die Berechnung des Bruchteils der im Fallgebiet von den Ionen erzeugten Wärme hereinkommt, die an die Anode durch Wärmeleitung des Gases übertragen wird. Zu der Berücksichtigung der Wärmeleitung im Gase sieht sich Güntherschulze gezwungen durch den Befund, daß die früher von ihm gemessenen Erwärmungen der Kathode viel zu groß sind, als daß sie lediglich durch die Aufprallenergie der Kanalstrahlen erklärt werden könnten; vorausgesetzt ist dabei die Richtigkeit der eingangs erwähnten einfachen Kanalstrahlenkinetik. Dagegen dürfte nun vorläufig an sich kaum etwas zu sagen sein, solange man die Bewegungsgesetze der Kanalstrahlen nicht genauer kennt. Es ist aber auf folgenden Punkt hinzuweisen. In der Ableitung dieses zweiten Gliedes steckt implizite die Annahme, daß die Kanalstrahlen auf ihrem ganzen Wege von der Kanalstrahlenquelle bis zur Kathode keine Umladungen durchmachen und stets positiv geladen sind, und zwar wird sie benutzt sowohl bei dem Ansatz für die von ihnen an das Gas abgegebene Energie wie bei dem Ansatz für die Stromverteilung; es wird also insbesondere auch angenommen, daß alle auf die Kathode auftreffenden Teilchen positiv sind. Entweder müßte man sich hier den Befunden von Dempster anschließen oder den bisherigen, wenn auch auf höhere Kathodenfälle bezüglichen Befunden über den Ladungszustand der Kanalstrahlen: in beiden Fällen aber könnte man die benutzten Annahmen wohl kaum ernstlich stützen. Andererseits ist in dem Ansatz des ersten Gliedes angenommen, daß die Elektronen mit einer von der Elektrodenentfernung unabhängigen Voltenergie von im Mittel nur 10 Volt auf die Anode treffen. Dies ist in Widerspruch mit allem, was man bisher über die elektrischen und optischen Eigenschaften des negativen Glimmlichts weiß. Die Voraussetzungen der von Güntherschulze durchgeführten Überlegungen stecken

also meines Erachtens — und ich habe eben nur die beiden auffallendsten angeführt — voller unbewiesener willkürlicher Annahmen. Ich kann hier nicht eine Theorie der in den von Güntherschulze mitgeteilten Wärmemessungen enthaltenen Befunde entwickeln, wie ich sie mir denke, sondern nur auf diese Möglichkeit einer Erklärung hinweisen. Sie besteht darin, daß man auch das erste Glied abhängig von der Elektrodenentfernung macht, und zwar dadurch, daß man die Größe v_a abhängig von c einführt und zugleich erheblich größer als 10 Volt ansetzt. Die Abhängigkeit ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus des negativen Glimmlichts so anzusetzen, daß v_a mit wachsendem c abnimmt. Für eine, wenn auch geringere, Beteiligung der Wärmeleitung des Gases an der Erwärmung der Elektroden bleibt dann immer noch Platz in der Theorie, wenn sich eine solche Beteiligung noch als notwendig erweisen sollte. Es ist wirklich nicht schwer und erfordert weniger willkürliche Annahmen sowie weniger Härten gegen unsere bisherigen Erfahrungen an den Kanalstrahlen und dem negativen Glimmlicht, den angedeuteten Gedankengang bis zu einer Übereinstimmung mit den Messungen durchzuführen, der quantitativ ebensogut ist wie der von Güntherschulze erzielte. Die Frage, wieweit eine Erwärmung des Gases durch die Elektronen auf dem bekannten Umweg über Stöße zweiter Art eine Rolle spielt, soll hier nicht diskutiert werden; eine Beantwortung ließe sich, nebenbei bemerkt, geben durch eine Wiederholung der Erwärmungsversuche in Gasen, deren Atome reichlich metastabile Zustände annehmen können.

Was nun die von Güntherschulze in seiner Erwiderung skizzierte Theorie der Versuche von Wehnelt und Jachan anlangt, so scheint sie mir gerade an dem wesentlichen Problem vorbeizugehen. Zu erklären ist doch vor allem, warum der Dunkelraum eben ein Dunkelraum ist, d. h. warum in ihm gewisse Frequenzen mit einer wesentlich geringeren Intensität als im Glimmlicht emittiert werden. Die Elektronenlawine entwickelt sich räumlich anwachsend von der Kathode aus, und zwar in der Weise, daß die Zahl der Elektronen zunimmt und die mittlere Geschwindigkeit abnimmt (d. h. die Geschwindigkeitsverteilung sich zugunsten der kleineren Geschwindigkeiten verschiebt) mit zunehmender Entfernung von der Kathode. Die Anregungstheorie behauptet nun, daß im Dunkelraum die Mehrzahl der Elektronen eine zu große und jenseits der optimalen Anregungsgeschwindigkeit liegende Geschwindigkeit habe, und daß erst in der Gegend des Glimmsaumes die Zahl der langsameren Elektronen so weit zunehme, daß eine intensivere Leuchtanregung erfolge.

So wenigstens habe ich seinerzeit die Anregungstheorie verstanden wissen wollen, und so denkt sie sich, soviel ich sehe, nun auch Güntherschulze. Eine Schwierigkeit bei der, wenn auch nur qualitativen, Durchführung der Theorie liegt noch darin, daß die Anregungsfunktionen zwei Maxima zu haben scheinen, nämlich eines dicht bei der Anregungsspannung und eines bei größeren Geschwindigkeiten. Ich hatte aus leicht ersichtlichen Gründen[1]) die Hauptrolle diesem zweiten Maximum zugedacht und meinen Überlegungen die Form der Anregungsfunktionen zugrunde gelegt, wie sie ich und meine Mitarbeiter und dann nach anderer Methode, jedoch in grundsätzlich recht guter Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen, Hughes und Mitarbeiter gefunden hatten. Für die Richtigkeit dieser Anregungstheorie sprechen nun ohne Zweifel manche Befunde der feineren optischen Untersuchung. Ich will hier nur darauf hinweisen, daß nach den Ergebnissen meiner Arbeiten vor allem die Frequenzen im Dunkelraum geschwächt sind, deren optimale Anregungsgeschwindigkeiten klein sind, wie etwa die Viellinien des Wasserstoffs und einige Linien des Quecksilbers, und andererseits die Frequenzen mit großer optimaler Anregungsgeschwindigkeit unter Umständen fast ungeschwächt durch den Dunkelraum gehen, wie z. B. die Balmerlinien. Auch für das Verständnis der Glimmsaumregel läßt sich daraus vielleicht ein Hinweis entnehmen. Unter den Bedingungen des normalen und anomalen Kathodenfalls liegt nun zwischen der Kathode und dem Glimmsaum eine Potentialdifferenz von wenigstens einigen hundert Volt, und hier kommt die Anregungstheorie auch, soweit es sich um solche qualitative Betrachtungen handelt, auf keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Betrachten wir aber die Sachlage bei den von mir herangezogenen Versuchen von Wehnelt und Jachan, so treten, wie ich glaube, derartige Schwierigkeiten auf. Wenn wir z. B. den Kathodenfall auf 40 Volt erniedrigt haben, so können in der durch den Dunkelraum sich bewegenden Elektronenschar eben überhaupt keine Elektronen mehr vorhanden sein, deren Geschwindigkeit größer als 40 Volt ist. Und wenn wir den Kathodenfall von anomalen Werten über den normalen Wert kontinuierlich erniedrigen, so streicht gewissermaßen die Maximalgeschwindigkeit der Elektronen über die optimalen Anregungsgeschwindigkeiten aller in den kathodischen Entladungsteilen überhaupt anregbaren Frequenzen hinweg. Es ist mir dann auf Grund der Anregungstheorie unverständlich, daß hierbei der Dunkelraum seine Farbe und seine Helligkeit nicht ändern sollte. Deshalb ist mir auch

[1]) Vgl. dazu Phys. ZS. **25**, 56, 1924.

unverständlich, was die von Güntherschulze auf S. 546/547 angegebenen Überlegungen hieran ändern können. Daß der Glimmsaum nach wie vor dieselbe Schärfe behält, kann man sich durch sie vielleicht verständlich machen, nicht aber, daß sich durch die künstliche Erniedrigung des Kathodenfalls die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Dunkelraum nicht funktionell und quantitativ, und zwar in der einschneidendsten Weise, ändert. Güntherschulze hat zum Schluß seiner Ausführungen einen Versuch vorgeschlagen, der sicher manche wichtige Aufschlüsse liefern wird. Für ebenso wichtig halte ich einen anderen Versuch, nämlich eine Wiederholung meiner optischen Durchmessungen des Dunkelraumes bei künstlich erniedrigtem Kathodenfall, und zwar insbesondere in Hinblick auf das Verhalten von Frequenzen mit großer und mit kleiner optimaler Anregungsgeschwindigkeit, wozu ich nach den bisherigen Erfahrungen Versuche in einem Gemisch von Wasserstoff (Balmerlinien) mit etwas Quecksilberdampf (Hg 4358) in erster Linie für geeignet halten würde. Meine Bedenken gegen die Anregungstheorie stützen sich vorläufig immerhin nur auf die subjektiven und wohl auch nur gelegentlichen Beobachtungen über den Dunkelraum in der Arbeit von Wehnelt und Jachan. Ehe nicht genauere Feststellungen in dem eben angegebenen Sinne gemacht sind, halte ich deshalb auch weitere theoretische Spekulationen und Diskussionen für ziemlich unfruchtbar.

Schwieriger ist eine Diskussion der ersten der eingangs formulierten Fragen. Ehe ich darauf eingehe, möchte ich jedoch bemerken, daß ich nicht – wie Güntherschulze zitiert – behauptet habe, das Wiedervereinigungsleuchten der Feldtheorie sei „ebensogut mit der Erfahrung vereinbar" wie die Anregungstheorie. Ich habe lediglich behauptet, daß hinsichtlich der Befunde von Wehnelt und Jachan die Feldtheorie meines Erachtens nicht in ähnliche Schwierigkeiten kommt wie die Anregungstheorie; im übrigen wird man in meiner Notiz nur eine recht vorsichtige Stellungnahme zu der Hypothese eines Wiedervereinigungsleuchtens finden, deren Schwierigkeiten mir durchaus bekannt sind und die ich in keiner Weise unterschätze. Neben den Beobachtungen am flachen Rumpf, die Güntherschulze angestellt hat[1]), die aber nach meiner Meinung und wie ich sogleich zeigen werde, kaum ein Gegenargument bilden können, sind es vor allem die kritischen Ausführungen von Franck und Jordan[2]), die hier zu beachten sein werden. Meines Wissens ist allerdings das

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

[2]) Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 98 f., 183; Handb. d. Phys., Bd. XXIII, Nr. 10 und 23.

Glimmlicht bisher noch nie von den Gesichtspunkten aus (Linienbreite, Abhängigkeit der Gliederzahl einer Serie von Gasdruck und von Weglängegradienten) genauer untersucht worden, die nach Frank und Jordan hier interessieren, sondern es war stets die positive Säule, die als Lichtquelle für derartige spektroskopische Feststellungen gedient hat. Die Hinweise der beiden Forscher sind aber doch so beachtenswert, daß ich eine diesbezügliche Untersuchung bereits vorbereitet habe. Ich möchte aber jenen Bedenken doch in den Versuchen über die künstliche Erzeugung von Dunkelräumen und in den Messungen über das Abklingen der Helligkeit des Glimmlichts mit der Entfernung von der Kathode[1]) Gründe für die Existenz eines Wiedervereinigungsleuchtens entgegenstellen, über die man ebensowenig ohne weiteres hinweggehen kann. Mir wenigstens und, soviel ich weiß, auch R. Holm (von dem die Feldtheorie und die Hypothese des Wiedervereinigungsleuchtens stammt) ist es bisher nicht gelungen, eine andere befriedigende Erklärung für diese Dinge zu finden. Dazu verweise ich auf den letzten Abschnitt 7 meiner Arbeit über das Glimmlicht[1]). Die dort beschriebenen Versuche müßten erst noch durch die Anregungstheorie erklärt werden; ich will nicht behaupten, daß dies an sich nicht möglich sei, sondern nur, daß es mir bisher nicht gelungen ist, daß sie sich aber zwanglos erklären lassen durch die von mir entwickelten Anschauungen. Was nun die lichtlosen Entladungen Güntherschulzes in weiten Röhren anlangt, so ist zuerst zu bedenken, daß sie dem theoretischen Verständnis doch noch manches Rätsel aufgeben und aus ihnen auf die Nichtexistenz eines Wiedervereinigungsleuchtens als einer „experimentellen Tatsache" nicht so ohne weiteres geschlossen werden kann. Ich sehe davon ab, daß es an sich sehr interessant wäre, wenn Güntherschulze (falls dies nicht bereits geschehen sein sollte) seine lichtlosen Entladungen noch spektralphotographisch untersuchen würde, da nach meinen Erfahrungen z. B. am Faradayschen Dunkelraum die subjektive Beobachtung leicht das vollkommene Fehlen einer Lichtemission vortäuschen kann. Ich sehe auch ab von den unvermeidlichen theoretischen Unsicherheiten, die durch die Erwärmung des Gases hereinkommen, und davon, daß es fraglich ist, ob bei Berücksichtigung der Diffusion sich eine konstante Endgeschwindigkeit der Elektronen überhaupt einstellt. Dies alles wird die hier interessiereuden Schlüsse kaum merklich beeinflussen. Ich stimme auch Güntherschulze darin zu, daß es sich (in der Nomenklatur von Holm)

[1]) S. Holm und Th. Krüger, Phys. ZS. **20**, 1, 1919; R. Seeliger und W. Lindow, ebenda **26**, 403, 1925.

um einen flachen Rumpf handelt, in dem im Idealfall keine Ionisationen und keine Verluste durch Diffusion und durch Wiedervereinigungen stattfinden. Aber ich sehe vor allem keinen logischen Zusammenhang zwischen der Schlußfolgerung[1]), man könne aus diesen lichtlosen Entladungen „schlagend beweisen, daß es ein irgend wirkliches Wiedervereinigungsleuchten bei der Glimmentladung nicht gibt", und andererseits zwischen dem Nachweis[2]), daß in den lichtlosen Entladungen die Wiedervereinigung wegen der zu geringen Dissoziationsgrade des Gases nur äußerst gering sein kann. Wenn das letztere zutrifft, so kann man natürlich auch kein Wiedervereinigungsleuchten erwarten, weil eben keine Wiedervereinigungen stattfinden, und der Grund dafür wäre lediglich die „zu kleine Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines Elektrons mit einem Kation". Dann darf man aber auch nicht folgern, daß in der Glimmentladung allgemein kein Wiedervereinigungsleuchten vorkommen kann, und diese Folgerung mit den kleinen Weglängegradienten in den flachen Rümpfen stützen.

Wir kommen so von selbst zu einer genaueren Diskussion darüber, ob und in welchen Teilen der Glimmentladung denn überhaupt Wiedervereinigung in nennenswertem Maße stattfindet; nur wo dies der Fall ist, können wir natürlich unter Umständen auch ein Wiedervereinigungsleuchten erwarten. Langmuir[3]) sowie Compton und Mitarbeiter[4]) sind durch verschiedene Beobachtungen zu der Ansicht gekommen, daß in der positiven Säule das Leuchten in der Hauptsache ein Stoßleuchten sei, und daß es jedenfalls nicht möglich ist, zugleich das Leuchten der Säule und des Glimmlichts als ein Wiedervereinigungsleuchten zu deuten. Diese Befunde erklären sich nun wie es scheint zunächst einmal dadurch, daß in der Säule überhaupt keine nennenswerten direkten Wiedervereinigungen zwischen Elektronen und positiven Ionen stattfinden. Man kann dies mit recht weitgehender Sicherheit daraus schließen, daß die Holmschen Ähnlichkeitsgesetze für die Säule recht gut gelten[5]). Dieses Fehlen von Wiedervereinigungen hat ferner aber wahrscheinlich denselben Grund wie bei den flachen lichtlosen Rümpfen, nämlich einfach den, daß die Konzentration der Elektronen und Ionen zu gering ist. Die Trägerverluste der Säule müssen dann verursacht sein entweder durch die seitliche Diffusion an

---

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 546, 1926.
[2]) Ebenda **22**, 91, 1924.
[3]) I. Langmuir und H. Mott-Smith, Gen. Elec. Rev. **27**, 268, 1924.
[4]) K. T. Compton, L. A. Turner und W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**, 614, 1924.
[5]) R. Holm, Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns **3**, 159, 1923.

die Rohrwände oder durch einen mit den Ähnlichkeitsgesetzen verträglichen Prozeß, der nach Holm auf dem Umweg über die Bildung negativer Ionen zu einer Neutralisation negativer und positiver Ladungen führt. Nun aber darf man durchaus nicht weiter schließen, daß auch im Glimmlicht keine Wiedervereinigungen stattfinden könnten. Es ist nämlich nachdrücklich darauf hinzuweisen, daß nicht nur im Glimmlicht unter den üblichen normalen Bedingungen die Feldstärke erheblich kleiner ist als in der Säule, sondern daß vor allem nach den Ergebnissen neuerer Messungen[1]) (nach der Langmuirschen Sondenmethode) die Konzentrationen der Elektronen und Ionen im Glimmlicht außerordentlich viel größer sind als in der Säule. Ferner gehört hierher, daß das Glimmlicht in optischer Beziehung große Abweichungen von den Ähnlichkeitsgesetzen zeigt. Wenn man bei konstantem Kathodenfall den Gasdruck ändert, so ändern die optischen Längsdimensionen des Glimmlichts sich nicht einfach umgekehrt proportional dem Druck, sondern es zeigt sich ein spezifischer „Druckeffekt", der so groß ist, daß seine Deutung als ein Temperatureffekt nicht möglich sein dürfte[2]). Auch daß in ganz reinen Edelgasen der Glimmsaum und der Unterschied zwischen dem Dunkelraum und dem Glimmlicht verschwinden, ist hier zu erwähnen. Alles dies spricht sehr dafür, daß wir es im Glimmlicht nicht einfach mit einem Stoßleuchten durch die aus dem Kathodenfall- und Glimmsaumgebiet stammenden Elektronen zu tun haben, und daß nicht nur die Struktur der Elektronenlawine eine Rolle spielt.

Zum Schluß ist noch darauf hinzuweisen, daß Schwierigkeiten für das Verständnis der Leuchtanregung im Glimmlicht auch von anderer Seite empfunden worden sind. Es geht dies z. B. aus der genannten Arbeit von Compton und Mitarbeitern hervor, wo die Lichtemission des Glimmlichts als wesentlich bedingt durch „Ion-Rekombination" angesehen wird. An diesen nicht ganz eindeutigen Ausdruck anschließend, möchte ich der Hoffnung Ausdruck geben, daß sich vielleicht die hier zur Diskussion stehende Streitfrage zum Teil wenigstens erledigen wird durch eine feinere Unterscheidung der verschiedenen Arten des Wiedervereinigungsleuchtens. Daß in der Glimmentladung, entgegen früheren Ansichten, nicht nur Elektronen, sondern auch negative Ionen, und zwar in erheblichen Mengen vorhanden sind, kann — und dies sogar in Hg-Dampf und bei sehr tiefen Drucken — als erwiesen gelten[3]) und ist in bester Übereinstimmung

[1]) Compton, Turner und McCurdy, l. c.
[2]) Seeliger und Lindow, l. c.
[3]) I. Langmuir und H. Mott-Smith, Gen. Elec. Rev. **27**, 810. 1924.

mit den Holmschen Anschauungen und mit einer Überschlagsrechnung über das Verhältnis der Stoßzahl zwischen Elektronen und Molekülen einerseits zu der Stoßzahl zwischen Elektronen und positiven Ionen andererseits; es zeigt zudem deutlich, daß nicht so sehr die Größe des Weglängegradienten, sondern vor allem die Konzentration der zur Vereinigung kommenden Teilchenarten der maßgebende Parameter ist. Wir wissen aber zurzeit eigentlich noch fast nichts über die Emissionen, die mit der Vereinigung eines negativen und eines positiven Ions verbunden sind, und es sind auch (mit Ausnahme der Quecksilberlinien) wohl nicht zufällig die Emissionen komplizierterer molekularer Gebilde[1]) (kontinuierliches und Viellinienspektrum des Wasserstoffs, Ozonbanden usw.), die im Dunkelraum dem Verständnis die größten Schwierigkeiten machen. So wird man bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über die Vorgänge in der Glimmentladung jedenfalls gut daran tun, mit allen apodiktischen Behauptungen sehr vorsichtig zu sein.

[1]) Wie verwickelt für diese die Dinge liegen, zeigen die vorsichtigen und kritischen Ausführungen von Franck und Jordan, l. c. Kap. 7 und, z. T., Kap. 8.

Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken.

Bemerkung zur gleichbenannten Abhandlung von Chariton und Walta[1]).

Von **Max Bodenstein** in Berlin.

(Eingegangen am 15. Januar 1927.)

Es wird versucht, die ungewöhnlichen Ergebnisse der genannten Arbeit darauf zurückzuführen, daß Druckmessungen an dem verwendeten heißkalten System mit gewöhnlichen Manometern unmöglich sind.

In der zitierten Abhandlung beschreiben die Verfasser Versuche, aus denen sie schließen, daß die bei kleinen Drucken durchgeführte Reaktion zwischen Phosphordampf und Sauerstoff zum Stillstand kommt, wenn der Sauerstoffdruck bis auf einen „kritischen Druck" gesunken ist. Diese Deutung der Beobachtungen ist mit unseren sonstigen Kenntnissen von chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten kaum zu vereinigen, und die Beobachtungen scheinen es auch nicht zu sein.

Aber ich glaube, sie sind, richtig aufgefaßt, durchaus verständlich; allerdings liefern sie dann keinen Beitrag zur chemischen Kinetik. Ich will versuchen, das im unmittelbaren Anschluß an die zitierte Abhandlung darzulegen, ohne diese erst noch einmal zu referieren.

Die Versuche bieten nichts Ungewöhnliches, wenn wir annehmen, daß die mitgeteilten Drucke die Dampfdrucke von Phosphor und gebildeten Oxyds sind, oder richtiger, wie ich gleich darlegen will, mit ihnen nahe zusammenhängen. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Sauerstoff und Phosphordampf ist außerordentlich groß; solange daher die Zuflußgeschwindigkeit des letzteren, wie in allen normalen Versuchen, gering ist gegenüber der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors, bestimmt sie das Tempo des Umsatzes. Wenn demnach in den Phosphordampf, dessen Druck sich infolge der gekühlten Falle F am Manometer im leergepumpten Apparat nicht bemerkbar machte, Sauerstoff eingelassen wird, so steigt der Druck im Gefäß bis zu der Summe der Dampfdrucke an Phosphor und Oxyd. Deren Drucke dürften sich natürlich gemeinsam auch nicht am Manometer zeigen. Aber der einströmende Sauerstoff hat die vorher evakuiert gewesenen Zuleitungsröhren gefüllt und kann jetzt auf das Manometer den Druck übertragen, der im Reaktionsgefäß herrschte, was vorher der kondensierbare Phosphordampf nicht konnte.

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 547, 1926.

So wird es verständlich, daß der Druck jetzt höher ist als vorher. Aber er ist nicht so hoch wie der Dampfdruck des Phosphors [1]) bei 16,5° und 46,5°, geschweige denn wie die Summe von ihm und dem Dampfdruck des Oxyds. Das muß darauf zurückgeführt werden, daß Phosphor in die natürlich kalten Zuleitungsröhren eindiffundiert ist und hier den Sauerstoff teilweise verbrauchend und als Oxyd niederschlagend den Druck erniedrigt. Dann ist der gemessene Druck ein Kompromiß zwischen der im Gefäß wirklich herrschenden Summe der Dampfdrucke und dem bei Sauerstoffmangel in den Leitungen herrschenden Druck Null, und daß gerade solches Kompromiß gewisse Beobachtungen verständlich macht, will ich nachher zeigen.

Daß der Druck dann bei Verringerung des Dampfdrucks des Phosphors (von dem von 46,5° auf den von 16,5°) kleiner wird, ist selbstverständlich. Ebenso ist aber auch verständlich, daß, während diese Verkleinerung sich durch Abkühlen des Phosphors vollzieht, erneute Reaktion und Leuchten statthat: es wird aus den Zuleitungen Sauerstoff herausgeholt und dem Phosphordampf beigemengt.

Daß der höhere Druck sich nicht wieder herstellt, wenn nun der Phosphor wieder auf 46,5° gebracht wird, mag als Widerspruch erscheinen, ebenso daß er nicht wieder erscheint, wenn der „bleibende Sauerstoff" abgepumpt wird. Beides ist aber selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß ja in Wahrheit nicht der Druck im Reaktionsgefäß gemessen wird, sondern der der Gasreste in den Zuleitungen.

Auch die Versuche mit Argon sind durchaus verständlich; ganz geringe Mengen Argon ändern wenig am Ganzen, 0,09 mm schwächen die Intensität des Leuchtens etwas, 0,9 mm stark. Die Mischung von Phosphordampf und Sauerstoff, deren Geschwindigkeit ja den Umsatz bestimmt, wird eben durch den Zusatz verzögert. Plötzliche Zufuhr von Argon zu einem abgestorbenen Versuch läßt die Reaktion wieder aufleuchten: der in den Leitungen gewesene Sauerstoff wird plötzlich hineingedrückt.

Durchgang elektrischer Entladungen wie lokale Erhitzung durch eingeführte Widerstandsdrähte bewirken Herabsetzung des „kritischen Druckes": im ersten Falle veranlassen die Druckschwankungen, im zweiten Falle das Umtreiben der Gasmassen ein weitgehendes Eindringen der Phosphordämpfe in die Zuleitungsröhren und ein stärkeres Zurückbleiben des außen gemessenen Druckes hinter dem, der wirklich im Gefäß herrschte.

[1]) Messungen von Centnerszwer u. von Duncan Mc Rae u. van Voorhis, Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1923, S. 1337.

Kurz, mir scheint, daß alle Beobachtungen verständlich erscheinen aus der Unmöglichkeit, in einem System, wie es die Verfasser verwenden, mit den üblichen Manometern Drucke zu messen. Es ist freilich in der Abhandlung gar nicht ausgeführt, wie eigentlich die Messung der Drucke ausgeführt wurde, und so mag im einzelnen vielleicht meine Deutung der Beobachtungen nicht stimmen. Aber im wesentlichen dürfte sie das Richtige treffen. Jedenfalls ist es unmöglich, mit dem benutzten Gerät Druckmessungen einwandfrei auszuführen. Wenn wirklich das Verbleiben eines Sauerstoffrestes nachgewiesen werden soll — der auch noch beim Sinken der Temperatur immer kleiner werden soll, was die Verwendung strömender Gase ausschließt —, so ist das nur möglich mit einem Apparat, bei dem alles, was mit Phosphor und Phosphoroxyd in Berührung kommen könnte, also auch das Manometer, so hoch erwärmt ist, daß alles dampfförmig bleibt oder wenigstens über definierten Bodenkörpern allseitig definierte Temperatur besitzt. Und auch dann bleiben neben den großen technischen Schwierigkeiten die der Deutung der Beobachtungen, der Verteilung der beobachteten Drucke auf Phosphor, Oxyd, dessen Formel nicht bekannt ist, und freien Sauerstoff.

Es dürfte kaum lohnen, solche Versuche anzustellen, das Einschlafen von Reaktionen vor erreichtem Gleichgewicht hat sich bisher stets als Versuchsfehler oder irrtümliche Deutung der Beobachtungen erwiesen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Berlin.

[Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 4] [1]).

Versuche über die Ablenkung von Molekularstrahlen im Magnetfeld.

Von **Alfred Leu** in Hamburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Es wurde die Gerlach-Sternsche Methode weiter ausgearbeitet und die magnetischen Momente von K, Na und Tl damit bestimmt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Ausarbeitung der Gerlach-Sternschen Methode zur Bestimmung magnetischer Momente durch Ablenkung von Molekularstrahlen im inhomogenen Magnetfeld unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Arbeiten [U. z. M. 1,2] [2]) als wesentlich hervorgehobenen Gesichtspunkte.

1. Ausbildung des Ofenloches als schmalen Spalt.
2. Starre Verbindung von Ofenspalt und Abbildespalt.
3. Beobachtung der Aufspaltungsbilder im Vakuum.

Da höher siedende Stoffe wie Kalium, Natrium und Thallium untersucht werden sollten, mußte die Apparatur gegenüber der in den oben erwähnten Arbeiten beschriebenen Apparatur abgeändert werden. Von mehreren ausgeführten Konstruktionen hat die folgende sich als besonders brauchbar erwiesen.

1. Beschreibung der Apparatur.

Fig. 1 gibt die Skizze des endgültigen Apparates. Die Strahlen gehen vom Ofenspalt (4) aus. Durch den starr mit dem Ofen verbundenen Abbildespalt (5) wird ein schmaler Strahl ausgeblendet. Dieser läuft durch das enge Glasrohr (7), an dem außen die Polschuhe des Elektromagneten anliegen, so daß der Strahl auf dieser Strecke durch ein inhomogenes Magnetfeld läuft. Der aufgespaltene Strahl wird dann auf der mit flüssiger Luft gekühlten Auffangefläche (8) aufgefangen und das so entstandene Bild mit Hilfe des Prismas (9) durch das Fenster (10) von außen mit dem Mikroskop beobachtet.

---

[1]) Hamburger Dissertation 1925.

[2]) O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 751 ff., 1926; F. Knauer und O. Stern, ebenda, S. 764 ff.

Im folgenden seien die Einzelheiten der Apparatur etwas näher beschrieben.

a) Ofen. Der Ofen besteht aus dem Kupferblock (3) und sitzt auf dem Konstantanrohr (2), das durch eine von außen in das Konstantanrohr eingeschobene Spirale (1) geheizt wird. Fig. 2 gibt eine genauere Skizze des Ofens. Der in der Mitte ins Konstantan eingelassene Kupferzapfen

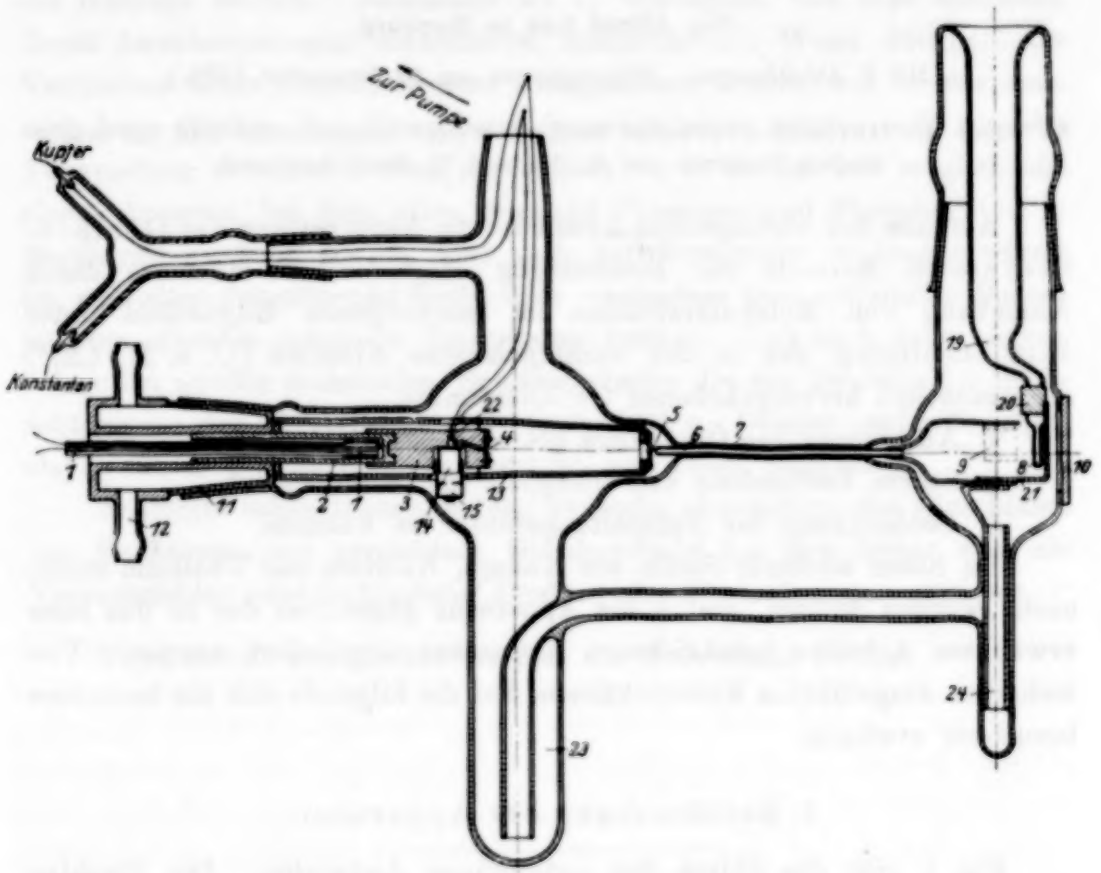


Fig. 1.

sorgt dafür, daß auch bei Erwärmung der Kupferblock fest auf dem Konstantan sitzt. Die zu verdampfende Substanz befindet sich im Substanzgefäß (15) und verdampft von dort in das Ofenansatzrohr (14). Der Dampf strömt dann durch die Bohrungen (16) zum Ofenspalt (4). Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Wärmezuführung zum Ofenspalt (4) größer als die zum Substanzgefäß (15); denn der Ofenspalt bekommt von der Heizung durch den gut wärmeleitenden Kupferblock die Wärme zugeführt, während das Substanzgefäß nur Wärme durch das dünnwandige Ofenansatzrohr erhält. Der Ofenspalt muß eine höhere Temperatur haben als der Substanzraum, weil sonst durch Kondensation der Metall-

dämpfe der Ofenspalt zuwächst. Der größeren Haltbarkeit wegen sind der Ofenspalt und die Schrauben, die zum Befestigen des Ofenspaltes dienen, aus Phosphorbronze hergestellt. — Die zur Heizung des Ofens benutzte Spirale, die in das Konstantanrohr eingeschoben wird, besteht aus Platindraht von 0,2 mm Durchmesser und 40 cm Länge. Der Platindraht ist auf ein dünnes Quarzrohr aufgewiekelt und mit Asbest isoliert. Die Länge der Spirale ist etwa 1 cm. — Bei einem Teil der Versuche war am Ofen ein Thermoelement (Cu-Konst.) (22, Fig. 1) angebracht.

b) Starre Verbindung von Ofenspalt und Abbildespalt. Das den Ofen tragende Konstantanrohr ist in den Messingkonus (11) hart eingelötet (s. Fig. 1). Der Messingkonus ist ausgebohrt und wird durch hindurchströmendes Wasser gekühlt (12). Eine Scheidewand, die auf

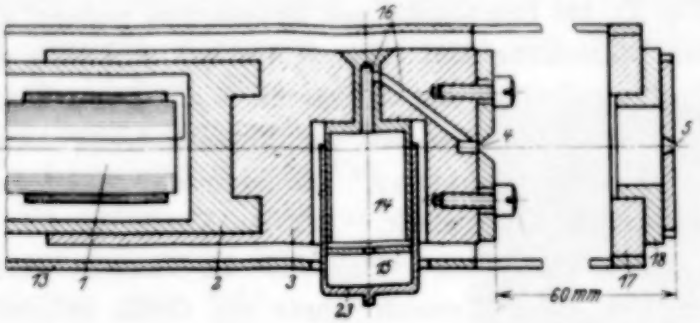


Fig. 2.

dem Grunde des Konus einen Zwischenraum von 5 mm läßt, teilt den Kühler in zwei Kammern. Ein schwacher Wasserstrom genügt, um die Temperatur des Konus, der wärmeleitend mit dem Ofen verbunden ist, auf Zimmertemperatur zu halten. — Das den Abbildespalt tragende Kupferrohr (13) ist ebenfalls an den Metallkonus angelötet. Es hat einen Durchmesser von 15 mm, eine Wandstärke von 0,5 mm und eine Länge von 12 cm. An der Stelle, wo das Substanzgefäß aus dem Ofen herausragt, hat das Kupferrohr eine Bohrung. Vom Ofenspalt ab sind vom Kupferrohr nur zwei sich gegenüberstehende Lappen von 5 mm Breite stehengeblieben. Diese werden am Ende durch einen angelöteten Metallring (17, Fig. 2), in dem der Abbildespalt drehbar angebracht ist, zusammengehalten. Der Abstand von Ofenspalt und Abbildespalt ist somit festgelegt auf 6 cm.

c) Glasapparat. Der Glasapparat ist aus gewöhnlichem Thüringer Glas angefertigt, nur das Dewargefäß (19) ist aus Felsenglas. Der untere Teil ist flachgedrückt und dient als Auffangefläche (8). Ferner sitzt auf diesem Dewargefäß die Hülse (20). Das Glasrohr ist an dieser Stelle

wegen des besseren Wärmekontaktes verkupfert. [Vgl. U. z. M. 2][1]). Die Hülse kühlt durch Vermittlung der Federn (21) das enge Kupferrohr (6), das in dem Glasrohr (7) sitzt. Dieses Kupferrohr dient dazu, die Streustrahlung abzufangen.

2. Versuchsvorbereitungen.

a) Justierung der Spalte. Zunächst wird der Ofenspalt eingestellt. Eine Spaltbacke wird festgeschraubt und die andere Spaltbacke durch Zwischenlegen von Platinblech auf die richtige Spaltbreite eingestellt. Ein Fadenkreuzokular im Ablesemikroskop wird verwendet, um Ofenspalt und eine Spaltbacke des Abbildespaltes parallel zu stellen. Man stellt zunächst das Fadenkreuz parallel mit dem Ofenspalt, stellt dann das Mikroskop auf die Spaltbacke ein und verdreht nun den Messingteller (18, Fig. 2), bis Spaltbacke und Fadenkreuz parallel sind. Einige Übung in der Einstellung und mikroskopischen Ablesung gewährleistet bald eine Spaltparallelität von annähernd $5\,\mu$. Dann wird die zweite Spaltbacke des Abbildespaltes bis zur Versuchsbreite herangeschoben.

b) Einfüllen der Substanz. Die zu untersuchende Substanz wird in das Substanzgefäß (15) gefüllt. Bei den Versuchen mit Kalium und Natrium wurden anfangs kleine Glasgefäße im Vakuum gefüllt und zugeschmolzen. Vor jedem Versuch wurde ein Gefäß aufgeschnitten und schnell in das Substanzgefäß gebracht. Da bei dieser Methode die Bildung einer störenden Hydroxydschicht unvermeidlich war, wurde später folgendermaßen verfahren. Die Substanz (K, Na) wurde unter Xylol zu kleinen Kugeln geschmolzen, dann in reinem Benzin gewaschen und so in das Substanzgefäß gebracht. Die Flüssigkeitshaut schützt die reine Substanz vor Oxydierung. Andererseits schadet das leichtflüchtige Benzin nicht, denn es verdampft im Vakuum rasch und ohne Rückstand.

c) Auffangefläche. Die Auffangefläche (8) wurde meistens chemisch versilbert. Einige Versuche wurden auch mit unversilberter oder platinierter Auffangefläche gemacht.

3. Verlauf des Versuchs.

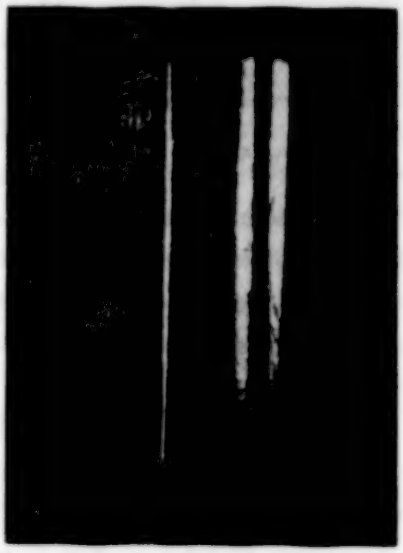
Während des Evakuierens wird der Ofen nahezu auf Versuchstemperatur gehalten. Erst wenn das Vakuum der Größenordnung nach eine Höhe von 10^{-4} mm erreicht hat, werden die beiden Absorptionsgefäße (23, 24, Fig. 1) gekühlt. Auf diese Weise wird der Druck im Apparat während des Versuchs kleiner als 10^{-5} mm gehalten. Das

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 768, 1926.

Vakuum wurde mit einem Geißlerrohr geprüft. Das Absorptionsgefäß (24) sorgt dafür, daß die Metallteile in der Nähe der Auffangefläche vorgekühlt werden, denn sonst schlagen sich bei Beginn der Kühlung der Auffangefläche die aus den Metallteilen austretenden Dämpfe auf der kälteren Auffangefläche nieder. Nach Kühlung der Auffangefläche erscheint der aufgespaltene Strich nach einer von Aufspaltung und Entfernung von Ofenspalt und Auffangefläche abhängigen Zeit (5 Min. bis 2 Stdn., s. Tabelle 3 auf S. 560). Strichbreite und Abstand der Striche wurden mit Hilfe eines Mikroskops mit Okularskale ausgemessen.

4. Versuchsergebnisse bei Zink, Cadmium, Kalium, Natrium[1]) und Thallium[2]).

Mit dieser Versuchsanordnung wurden Zink, Cadmium, Kalium, Natrium und Thallium untersucht. Ofenspalt bzw. Abbildespalt hatten eine Breite von 10 bzw. 20 μ. Versuche ohne Feld gaben den geometrischen Dimensionen entsprechende Striche. Versuche im Felde gaben bei Zink und Cadmium Striche von genau der Breite wie bei Versuchen ohne Feld. Zink- und Cadmiumatom haben kein magnetisches Moment.



a b

Fig. 3.

Bei den Versuchen mit Kalium und Natrium lag der Verdacht vor, daß das seitliche Abrutschen der Moleküle die Ergebnisse fälschen könnte. Da der Einfluß dieses Effektes, falls er vorhanden ist, bei genügend großer Aufspaltung unmerklich werden muß, wurde zu immer größeren Aufspaltungen übergegangen (s. Tabelle 3 auf S. 560). Die Übereinstimmung der für verschieden große Aufspaltungen erhaltenen Meßresultate zeigt, daß dieser Effekt bei unseren Versuchen keine Rolle spielt. Doch wird zurzeit am hiesigen Institut dieser Effekt noch genauer untersucht. Fig. 3 zeigt ein

---

[1]) Bereits roh von K. Riggert und O. Stern untersucht, siehe A. Sommerfeld, Atombau, 4. Auflage, S. 633, sowie von J. B. Taylor, Phys. Rev. **28**, 576, 1926, s. U. z. M. 5.

[2]) Von Gerlach untersucht, aber nicht aufgespalten. Phys. ZS. **25**, 618, 1924.

Versuchsergebnis mit Natrium. a) Ein Niederschlag ohne Feld, b) ein Niederschlag mit Feld.

Die Versuche mit Thallium stießen lange Zeit auf große Schwierigkeiten. Während des Versuchs kam zwischen äußerer Hülse (23) und Ofen mehr Thalliumdampf hindurch als durch die Bohrungen, die vom Ofen zu dem Spalt führen. Dieser seitlich ausgestrahlte Thalliumdampf verursacht Streustrahlung, die sich in der Abbildung auf der Auffangefläche sehr störend bemerkbar macht. Schließlich wurde die äußere Hülse (23) aus Eisen angefertigt und leicht über das Ofenansatzrohr geschoben. Bei Erwärmung wurde der Ofen durch die stärkere Ausdehnung des Kupfers fest verschlossen. Nach dem Versuch ließ sich die Hülse leicht entfernen. Es zeigte sich, daß das flüssige Thallium mit der Eisenhülse nicht in Berührung kommen darf, da es sich dann mit einer Haut überzieht, die das weitere Verdampfen des Thalliums stark beeinträchtigt. Das Thallium wurde deshalb in ein Gefäß aus Phosphorbronze gefüllt. Nachdem das Phosphorbronzegefäß in die Hülse gesteckt war, wurde ein Deckel mit einem 2 mm großen Loch in die Hülse eingepaßt. Er bewirkte die Aufhebung des lästigen Heraufkriechens des Thalliums an der Gefäßwandung. Fig. 4 zeigt ein Versuchsergebnis Thallium mit Feld.

Fig. 4.

5. Ausmessung der Inhomogenität des Magnetfeldes.

Bevor Näheres über die Auswertung der Versuchsergebnisse gesagt wird, soll zunächst noch einiges über die Ausmessung des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ angegeben werden. Fig. 5 zeigt die Polschuhanordnung Schneide gegen Spalt zur Erzeugung des inhomogenen Feldes. Zur quantitativen Auswertung der Versuchsergebnisse ist die Kenntnis der Inhomogenität des Magnetfeldes in Richtung z der Ablenkung erforderlich. Sie wurde bestimmt aus Messungen von $|\mathfrak{H}|$ und $\mathfrak{H} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}^2}{\partial z} \cdot \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ wurde ermittelt aus der Abstoßungskraft, die ein diamagnetischer Körper (Wismut) im inhomogenen Felde erfährt. Bezeichnet man die auf den Wismutkörper wirkende Abstoßungskraft, gemessen in Dyn, mit $\mathfrak{K}_z$, so ist $\mathfrak{K}_z = v \cdot \varkappa \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$; also $\frac{\mathfrak{H} \partial \mathfrak{H}}{|\mathfrak{H}| \partial z} = \frac{\mathfrak{K}_z}{v \cdot \varkappa \cdot |\mathfrak{H}|}$, worin v = Volumen des

Wismutkörpers, $\varkappa$ = Suszeptibilität pro Volumeneinheit, $\mathfrak{H}$ = Feldstärke in Gauß ist. Zur Messung der Abstoßungskraft wurde nicht wie bei Gerlach und Stern[1]) eine Drehwage benutzt, bei der die Schwerkraft der magnetischen Kraft das Gleichgewicht hält, sondern ein Quarzfaden, dessen Elastizität als Maß für die magnetische Abstoßungskraft benutzt wurde. Diese Methode wurde früher im hiesigen Institut von K. Riggert und O. Stern ausgearbeitet. Sie besitzt außer ihrer Einfachheit den Vorteil, daß die Anordnung viel unempfindlicher gegen äußere Erschütterungen ist. Ein dünner Wismutdraht von etwa 3,5 mm Länge und 0,06 bis 0,15 mm Durchmesser ist mit etwas Schellack an einem aufrecht stehenden Quarzfaden von etwa 5 cm Länge und etwa 0,06 mm Durchmesser befestigt und wird parallel zur Schneide gestellt. Der Quarzfaden selbst ist an einem auf einer Skale verschiebbaren Reiter angeklebt. Der Polschuhabstand von 4 bzw. 2,5 mm erlaubt eine leichte Messung der Abstoßungskraft von Punkt zu Punkt. Durch Okularmikrometer wurde der Ausschlag ermittelt, den der Wismutdraht an den verschiedenen Punkten des inhomogenen Feldes erhielt. Die Einwirkung der Schwerkraft wurde dadurch berücksichtigt, daß die Messung einmal bei aufrecht stehendem Faden, dann bei hängendem Faden ausgeführt und dann das Mittel genommen wurde. Die Eichung erfolgte dadurch, daß der Probekörper horizontal an einem Stativ befestigt wurde, und dann durch Auf-

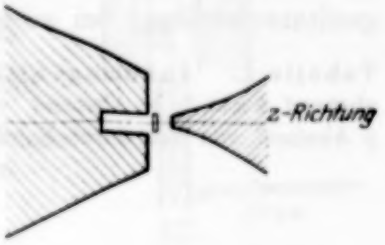


Fig. 5.

Beispiel einer Messung.

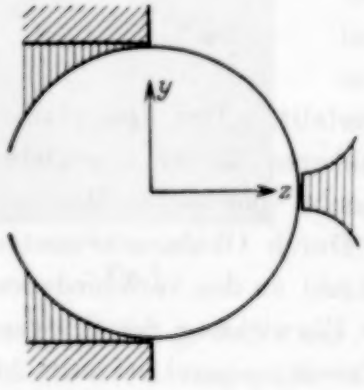
Quarzfaden . . . . 5 cm lang, Durchmesser 0,06 mm		
Wismutdraht . . . 3,5 mm lang, Durchmesser 0,15 mm		
Ausschlag des Probekörpers	hängend	4,9 Skt.
	stehend	5,1 „
	im Mittel	5,0 „
Empfindlichkeit 8,2 Skt. = 1 mg		0,120 Dyn/Skt.
Kraft		0,600 Dyn
$\varkappa$		$13{,}5 \cdot 10^{-6}$
Volumen des Probekörpers aus Gewichtsbestimmung		$0{,}063 \cdot 10^{-3}$ cm³
$\varkappa \cdot r$		$8{,}51 \cdot 10^{-10}$
$\mathfrak{H} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} = \frac{\text{Kraft}}{\varkappa \cdot r}$		$7{,}05 \cdot 10^{8}$
$\mathfrak{H}$ (aus Widerstandsänderung eines Wismutdrahtes)		17 000 Gauß
$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$		$4{,}15 \cdot 10^{4}$ Gauß/cm

[1]) Ann. d. Phys. (4) **74**, 673, 1924.

legen von Milligramm-Gewichten festgestellt wurde, wieviel Milligramm 1 Skt.-Ausschlag bewirkten. So war es möglich, die Abstoßungskraft in Dyn zu berechnen. Die Feldstärke wurde bestimmt aus der Widerstandsänderung eines Wismutdrahtes, der mit einer Hartmann & Braunschen Wismutspirale geeicht wurde. Die Messungen wurden mit verschiedener Spalt- und Schneidenbreite ausgeführt (s. Beispiel).

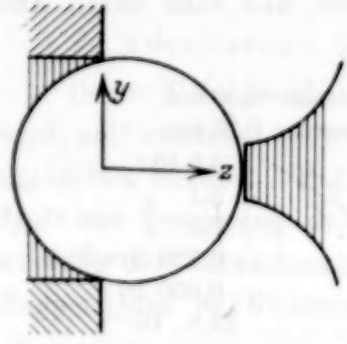
Die nachfolgenden Tabellen geben die Feldstärke und Inhomogenitätsverteilung bei verschiedener Spaltbreite.

Tabelle 1. Inhomogenitätsausmessung. Spaltbreite 8 mm. Polschuhabstand 4 mm. z **Abstand von der Oberflächenebene des Furchenpolschuhes.** y **Abstand von der durch Schneide und Mitte der Furche gehenden Symmetrieebene in Millimetern (s. Figur).**



z	y	Feldstärke in Gauß	Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} \cdot 10^{-4}$ Gauß/cm
0	0	10 200	2,71
0	1	10 900	2,53
0	2	11 450	2,24
0	3	11 750	2,40
1/2	0	11 600	2,60
1/2	1	12 150	2,48
1/2	2	13 050	2,19
1/2	3	13 100	1,75
1	0	13 000	2,51
1	1	13 900	2,56
1	2	14 600	2,17
1	3	15 800	1,70

Tabelle 2.
Spaltbreite 4 mm. Polschuhabstand 2,5 mm.



z	y	Feldstärke in Gauß	Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} \cdot 10^{-4}$ Gauß/cm
1/2	0	17 000	4,15
1/2	1/2	17 000	3,98
1/2	1	17 900	2,36
1	0	19 100	4,10
1	1/2	19 300	3,84
1	1	20 200	2,31

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß in der Symmetrieebene die aus den direkten Messungen der Feldstärke gewonnenen Inhomogenitäten mit den aus der Abstoßungskraft gewonnenen bis auf 2 bis 3 Proz. (bei Tabelle 2) übereinstimmen. Bei Tabelle 1 sind die Abweichungen etwas größer, weil die kleineren Feldstärken und Inhomogenitäten nicht so genau gemessen werden konnten.

6. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Bezeichnet man mit μ das magnetische Moment, mit m die Masse und mit v die Geschwindigkeit eines Atoms, so ist seine Ablenkung:

$$s = \frac{\mu}{m} \cdot \frac{\mathfrak{H}\,\partial\mathfrak{H}}{|\mathfrak{H}|\,\partial z} \cdot \frac{l_1^2}{v^2}\left(1 + \frac{2\,l_1}{l_2}\right),$$

worin

l_1 = Länge des Weges im inhomogenen Felde,

l_2 = Abstand der Auffangefläche vom Feldende

ist. Wählt man nun für v die wahrscheinlichste Geschwindigkeit α, so ergibt sich:

$$s_{\alpha_{\text{theor.}}} = \frac{M}{4RT} \cdot \frac{\mathfrak{H}}{|\mathfrak{H}|} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial z} \cdot l_1^2\left(1 + \frac{2\,l_1}{l_2}\right).$$

Fig. 6.

Aus der in der nachfolgenden Arbeit von O. Stern [1]) angegebenen Näherungsformel

$$s_\alpha = 3 \cdot \frac{s_1 \cdot s_2}{s_2 - s_1}\left(\ln\frac{s_2}{s_1} + \varepsilon\right), \quad \varepsilon = {}^1/_3\,\frac{a^2}{s_1^2} \cdot \left[2 - {}^4/_3\,\frac{s_\alpha}{s_1} + {}^1/_6\left(\frac{s_\alpha}{s_1}\right)^2\right]$$

wird das experimentelle s_α errechnet (s. Fig. 6).

Bei den weiter unten angegebenen Versuchsergebnissen beträgt das Korrektionsglied ε höchstens einige Prozent, im allgemeinen nur einige Promille. Zur Kontrolle wurden auch einige Messungen nach der strengen Formel errechnet. Bei den Versuchen mit Thallium war dies durchweg der Fall. In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

In der Tabelle sind bei den Versuchsergebnissen Kalium, Polschuhfurche 4 mm, bei jedem Versuch für s_2 zwei Werte (a und b) angegeben. Das hat folgenden Grund: Bei den großen Aufspaltungen findet man, daß der abgestoßene Strahl breiter ist als der angezogene. Da der abgestoßene Strahl näher an den Spalt kommt, läuft er durch ein höheres inhomogenes Feld und wird daher stärker auseinander gezogen. Berücksichtigt man dieses, so kommt man zu verschiedenen theoretischen s_α-Werten und durch Einsetzen der Werte für s_2 zu den dazugehörigen experimentellen s_α-Werten. Bei den Versuchen mit Natrium war dieser Unterschied in den Strichbreiten nicht festzustellen, da diese Versuche im allgemeinen unter Unsauberkeit der Auffangefläche zu leiden hatten.

[1]) U. z. M. Nr. 5.

Tabelle

Versuchsnummer	l_2 in cm	Erscheinungszeit	Ablesungszeit	α in μ	s_1 in μ	s_2 in μ
						Kalium
1	2,9	6′	1h	25	88	273
2	2,9	5	35′	25	94	311
			45		90	311
			55		87	320
			65		80	350
			75		80	360
			95		80	370
						Kalium
1	2,7	20′	2h	30	142	382
2 a	2,7	19	2 30′	30	140	390
b						370
3 a	5,7	1h 30	3	32	195	645
b						620
4 a	5,7	1 10	2 30	32	195	645
b						620
5 a	5,7	1 40	2 30	32	190	635
b						590
						Natrium
1	2,9	20′	1h 30′	25	65	225
2	3,5	105	2 30	13	83	318
3	3,6	50	2 30	26	84	330
4	4,7	25	2	27	105	325
5	2,4	30	2	24	75	225
6	4,7	40	75	28	120	320
			100		110	330
			110		105	340
			120		103	348
			130		103	348
			140		103	353
7	2,4	10	24	24	60	203
			34		54	328
			44		53	340
			64		53	355
			84		53	380
			104		53	380
			120		53	421
						Natrium
1	2,7	18′	1h 30′	27	135	385
2	5,1	50	2	30	190	600
3	5,1	40	2	30	185	550
						Thallium
1	5,7	75′	3h 30′	42	3—6	325
2	5,7	70	3	42	8	340
3	5,7	75	3 30	42	8	340

3.

$s a_{exp.}$ in μ	$s a_{theor.}$ in μ	Differenz Proz.	Aufgefangen auf	Bemerkungen
(Polschuhfurche 8 mm breit, $l_1 = 6$ cm).				
440	452	— 2,7	Silberblech	
473	452	+ 4,6*)	Silberblech	*) Diese Werte sind unsicher, weil bei erscheinendem Strich die Breite noch nicht genau ablesbar ist
470		+ 4,0		
463		+ 2,4		
458		+ 1,3		
460		+ 1,8		
465		+ 2,9		
(Polschuhfurche 4 mm breit).				
670	653	+ 2,6	vers. Glas	
670	659	+ 1,7	vers. Glas	
657	648	+ 1,4		
1000	1000	0	vers. Glas	
986	988	— 0,2		
1000	1000	0	vers. Glas	
986	988	— 0,2		
981	1000	— 1,9	vers. Glas	
951	988	— 3,7		
(Polschuhfurche 8 mm breit).				
336	409	— 18,3	vers. Glas	Auffangefläche unsauber
447	450	— 0,7	plat. Glas	
456	458	— 0,4	plat. Glas	
523	534	— 2,5	vers. Glas	
372	373	— 0,2	vers. Glas	
561	534	+ 5,5*)	Silberblech	
542		+ 1,5		
536		+ 0,4		
534		0		
534		0		
532		— 0,4		
311	373	— 16,5*)	Silberblech	
350		— 6,2		
350		— 6,2		
354		— 5,1		
360		— 3,5		
360		— 3,5		
373		0		
(Polschuhfurche 4 mm breit).				
648	623	+ 3,8	vers. Glas	
950	905	+ 5,0	vers. Glas	
902	905	— 0,3	vers. Glas	
(Polschuhfurche 4 mm breit).				
215—232	226	— 4,9 + 2,7	vers. Glas	
235	244	— 3,7	vers. Glas	
235	244	— 3,7	vers. Glas	

Die Genauigkeit der Methode hängt bei den obigen Messungen wesentlich von der Genauigkeit der Inhomogenitätsmessung ab. Die Abweichungen zwischen den zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Drähten und Quarzfäden gewonnenen Zahlenwerten betragen weniger als 1 Proz. Da bei unserer Methode das magnetische Moment der Atome direkt mit dem magnetischen Moment, das ein Wismutdraht in demselben Felde hat, verglichen wird, so gibt jeder Fehler in der Suszeptibilitätsbestimmung des Wismuts den gleichen Fehler im Zahlenwert des Magnetons. Die oben erwähnten Kontrollmessungen in der Symmetrieebene des Feldes, die zugleich eine Neubestimmung der Suszeptibilität des Wismuts darstellen, zeigen, daß der hier verwendete Zahlenwert von $13{,}5 \cdot 10^{-6}$ mindestens auf 2 bis 3 Proz. genau ist. Der Fehler in der Ortsbestimmung ist etwa 0,1 mm, was einer Änderung der Inhomogenität von 0,3 Proz. entspricht. Der durch die Messung der Strichdimensionen (s_1 und s_2) bedingte Fehler ist bei den großen Aufspaltungen höchstens 1 bis 2 Proz.

Die unangenehmste Fehlerquelle, deren Einfluß am schwersten zu kontrollieren ist, ist das oben erwähnte Abrutschen der Moleküle. Doch zeigt die Übereinstimmung der für verschieden große Aufspaltungen erhaltenen Resultate auf einige Prozent, daß der hierdurch bedingte Fehler jedenfalls diesen Betrag nicht übersteigt.

Das magnetische Moment von Kalium und Natrium ergab sich zu 1 Bohrschem Magneton ($\pm$ 2 bzw. 3 bis 4 Proz.) und von Thallium zu $^1/_3$ Bohrschem Magneton ($\pm$ 4 Proz.).

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Otto Stern, meinen Dank aussprechen für die Anregung zur Ausführung der Arbeit und sein dauerndes Interesse an dem Fortgang derselben. Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken für die Mittel, die sie für die Durchführung der Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 5.)

Bemerkungen über die Auswertung der Aufspaltungsbilder bei der magnetischen Ablenkung von Molekularstrahlen.

Von **Otto Stern** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Es wird gezeigt, wie die Aufspaltungsbilder bei Berücksichtigung der Intensitätsverteilung praktisch auszuwerten sind. Ferner wird die Genauigkeit der Messungen diskutiert.

1. Die Formel für die Intensitätsverteilung. Die Ablenkung s, die ein Molekül beim Durchlaufen des inhomogenen Magnetfeldes erleidet, ist umgekehrt proportional dem Quadrat seiner Geschwindigkeit v $\left(s \sim \frac{1}{v^2}\right)$. Infolge der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle wird also der ohne Feld erscheinende schmale Strich (unabgelenkter Streifen) in ein breites verwaschenes Band auseinander gezogen (abgelenkter Streifen). Wir bezeichnen als Intensität J die pro Längeneinheit auftreffende (bzw. kondensierte) Zahl von Molekülen $\left(J = \frac{dn}{ds} \text{ bzw. } J_0 = \frac{dn_0}{ds_0}\right)$, wobei J_0, n_0, s_0 sich auf den unabgelenkten, J, n, s auf den abgelenkten Streifen beziehen, und s sowie s_0 von der Mitte des unabgelenkten Streifens aus gemessen sind (s. Fig. 1).

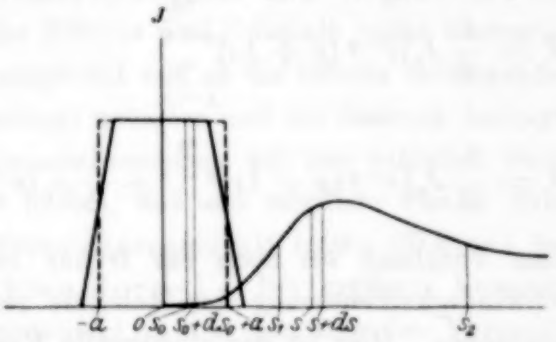


Fig. 1.

Wir berechnen zunächst die von dem Stück ds_0 des unabgelenkten Streifens herrührende Intensität dJ im abgelenkten Streifen an der Stelle s. Auf die Strecke ds_0 würden ohne Feld $dn_0 = J_0 ds_0$ Moleküle fallen. Von diesen dn_0 Molekülen fallen im Feld auf die Strecke ds des abgelenkten Streifens diejenigen dn Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, wobei v und dv durch s (bzw. $s' = s - s_0$) und ds ($ds = ds'$) bestimmt sind. Bezeichnen wir mit α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, mit s_α die

α entsprechende Ablenkung (symmetrische Aufspaltung in zwei Strahlen angenommen), so ist $s' = s_\alpha \frac{\alpha^2}{v^2}$ und $ds = ds' = -2 s_\alpha \frac{\alpha^2}{v^3} dv$. Nun ist

$$dn = \frac{1}{2} dn_0 \frac{2}{\alpha^4} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 dv = \frac{1}{2} dn_0 e^{-\frac{s_\alpha}{s'}} \frac{s_\alpha^2}{s'^3} ds. \quad (1)$$

Also ist wegen $dn_0 = J_0 ds_0$

$$dJ = \frac{dn}{ds} = \frac{1}{2} J_0 ds_0 e^{-\frac{s_\alpha}{s'}} \frac{s_\alpha^2}{s'^3}, \text{ wobei } s' = s - s_0. \quad (2)$$

Um die gesamte Intensität an der Stelle s zu erhalten, muß man über J_0 als Funktion von s_0 integrieren, d. h. man muß die Intensitätsverteilung im unabgelenkten Streifen kennen. Die theoretisch zu erwartende Intensitätsverteilung ist ohne weiteres geometrisch aus den Dimensionen der Anordnung zu berechnen (Fig. 1 gibt J_0 für den Fall, daß der Abbildespalt doppelt so breit als der Ofenspalt und ihre Entfernung gleich der von Abbildespalt und Auffangeplatte ist). Da aber das wirkliche J_0 von dem theoretischen meist abweicht (wegen unvollkommener Strahlbildung, Wiederverdampfung der Moleküle usw.), soll die Integration nur für den einfachen Fall des konstanten J_0 (gestrichelt in Fig. 1) durchgeführt werden. Dann wird für einen Strich von der Breite $2a$ (s. Fig. 1)

$$J = \frac{1}{2} J_0 \left[e^{-y}(y+1)\right]_{\frac{s_\alpha}{s-a}}^{\frac{s_\alpha}{s+a}} \quad \text{für } s > a, \quad (3a)$$

$$J = \frac{1}{2} J_0 \left[e^{-y}(y+1)\right]_{\infty}^{\frac{s_\alpha}{a-s}} + \frac{1}{2} J_0 \left[e^{-y}(y+1)\right]_{\infty}^{\frac{s_\alpha}{a+s}} \text{ für } s < a. \quad (3b)$$

Zum Vergleich sei noch der früher behandelte Fall der bei der Geschwindigkeitsmessung der Moleküle resultierenden Intensitätsverteilung angegeben. Hier ist die ablenkende Kraft (Corioliskraft) selbst $\sim v$, also $s \sim \frac{1}{v}$ und $s' = s_\alpha \frac{a}{v}$, $ds = -s_\alpha \frac{\alpha}{v^2} dv$; also wird

$$dJ = J_0 ds_0 \, 2 e^{-\frac{s_\alpha^2}{s^2}} \frac{s_\alpha^4}{s^5}$$

und

$$J = J_0 \left[e^{-y}(y+1)\right]_{\left(\frac{s_\alpha}{s+a}\right)^2}^{\left(\frac{s_\alpha}{s-a}\right)^2}. \quad (4)$$

Formel (3a) ist zuerst von Semenoff[1]) veröffentlicht worden, Formel (4) einige Jahre vorher vom Verfasser[2]).

2. Bemerkungen zur Kritik von Semenoff[3]). Während die Messungen der Molekulargeschwindigkeit von mir unter Berücksichtigung der theoretischen Intensitätsverteilung [Formel (4)] ausgewertet wurden, haben wir (Gerlach und Verfasser) bei der Auswertung unserer Versuche über die magnetische Ablenkung der Silberatome[4]) uns mit einer sich auf die Geschwindigkeitsmessungen stützenden Näherungsformel begnügt. Semenoff hat nun, offenbar ohne meine früheren Rechnungen [Formel (4)] zu kennen, die analoge Rechnung für den magnetischen Fall durchgeführt und darauf hingewiesen, daß die Versuche korrekterweise nach Formel (3a) ausgewertet werden müßten. Darin ist Semenoff beizustimmen (unter gewissen Vorbehalten, s. w. u.). Es muß aber dagegen Widerspruch erhoben werden, daß Semenoff durch die Zusammenfassung an der Spitze seiner Arbeit den Anschein erweckt, als könnte der Fehler bei unserer Berechnung des Magnetons fast 100 Proz. betragen, während er am Schlusse der Arbeit selbst zu dem Resultat kommt, daß unsere Ungenauigkeit etwa den von uns geschätzten Betrag (etwa 10 Proz.) haben dürfte. Der Grund, weshalb wir nicht mit der theoretischen Intensitätsverteilung [Formel (3a)] gerechnet haben, ist der, daß wir nicht wußten, wie weit die theoretische Intensität bei unseren Versuchen realisiert war, da wir den Einfluß zahlreicher Faktoren (Wiederverdampfen und Wegrutschen der Moleküle, Streustrahlung, optische Effekte usw.) damals nicht übersehen konnten. Wir haben uns daher möglichst eng an die bereits vorliegenden Messungen (Geschwindigkeitsmessung) gehalten und die dadurch bedingte Ungenauigkeit mit in Kauf genommen, nachdem wir uns natürlich durch Kontrollrechnungen vergewissert hatten, daß der mögliche Fehler dabei in der Größenordnung unserer Versuchsgenauigkeit (etwa 10 Proz.) lag.

3. Anwendung der exakten Formel. Bei größerer Versuchsgenauigkeit, wie sie wohl zum erstenmal in den vorstehenden Versuchen von Leu[5]) realisiert ist, muß natürlich zur Auswertung der Versuche die exakte Formel (3) verwendet werden. Es sieht zunächst so aus, als ob dazu Messungen der Intensität J im abgelenkten Streifen erforderlich wären. Das ist aber glücklicherweise nicht der Fall.

---

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 151, 1924.
[2]) Ebenda **2**, 49, 1920; **3**, 417, 1920.
[3]) Absatz 2 ist in Übereinstimmung mit Herrn Gerlach verfaßt.
[4]) ZS. f. Phys. **9**, 353, 1922.
[5]) Ebenda **41**, 551, 1927. U. z. M. Nr. 4.

Allerdings ist es nicht möglich, woran man zunächst denken könnte, den Ort des Intensitätsmaximums dadurch festzustellen, daß man den Streifen ausmißt, wenn er eben sichtbar wird. Denn erstens besitzt der Streifen dann immer schon eine beträchtliche Breite, was mit der äußerst flachen Form der theoretischen Kurve in der Nähe des Maximums in Übereinstimmung steht, und zweitens ist der Streifen, solange er noch ganz schwach ist, natürlich nur sehr ungenau auszumessen. Würde man aber durch Intensitätsmessungen den Ort s_m der maximalen Intensität J_m bestimmen können, so könnte man daraus leicht s_a berechnen, denn aus $\frac{dJ}{ds} = 0$ ergibt sich $s_a = \frac{s_m^2 - a^2}{2a} 3 \ln \frac{s_m + a}{s_m - a} (\cong 3 s_m$ für $a \ll s_m)$.

Eher wäre es schon möglich, eine einfache Intensitätsmessung dadurch auszuführen, daß man die Zeiten vergleicht, nach denen der Strich mit Feld und ohne Feld zuerst sichtbar wird. Nimmt man an, daß das Verhältnis dieser Zeiten gleich J_m/J_0 ist, so kann man aus der Gleichung (3a):

$$\frac{J_m}{J_0} = \frac{1}{2}\left[e^{-\frac{s_a}{s_m + a}}\left(\frac{s_a}{s_m + a} + 1\right) - e^{-\frac{s_a}{s_m - a}}\left(\frac{s_a}{s_m - a} + 1\right)\right]$$

zusammen mit der obigen Gleichung zwischen s_a und s_m beide Größen bestimmen. Für $s_a \gg a$ wird $s_a = a\, 27\, e^{-3}\frac{J_0}{J_m}$. Voraussetzung dabei ist jedoch, daß erstens die Versuchsbedingungen bei dem Vergleich ganz konstant bleiben (schwer realisierbar, weil die Oberfläche der verdampfenden Substanz und vor allem der Auffangefläche mit der Zeit verunreinigt werden), und daß zweitens merklich alle auftreffenden Moleküle kondensiert werden (vgl. U. z. M. 2).

Die bequemste und zurzeit sicherste Methode ist wohl die folgende. Recht genau auszumessen sind stets die Grenzen des abgelenkten Streifens, deren Orte wir mit s_1 und s_2 bezeichnen wollen ($s_1 < s_2$). Man kann annehmen[1]), daß die Intensitäten J_1 und J_2 an diesen beiden Stellen gleich sind. Aus der Gleichung $J_1 = J_2$, d. h.

$$\left[e^{-\frac{s_a}{s_1 + a}}\left(\frac{s_a}{s_1 + a} + 1\right) - e^{-\frac{s_a}{s_1 - a}}\left(\frac{s_a}{s_1 - a} + 1\right)\right] = \left[e^{-\frac{s_a}{s_2 + a}}\left(\frac{s_a}{s_2 + a} + 1\right) - e^{-\frac{s_a}{s_2 - a}}\left(\frac{s_a}{s_2 - a} + 1\right)\right],$$

[1]) Einen Fehler könnte ein Abrutschen der Moleküle deswegen verursachen, weil $\frac{dJ}{ds}$ an beiden Stellen verschieden ist. Ob dieser Effekt merklich ist, kann durch Anwendung verschieden starker Aufspaltung kontrolliert werden.

ergibt sich s_α. Der Zahlenwert ist leicht durch Probieren zu finden. Man geht etwa von dem theoretisch zu erwartenden Wert von s_α aus und berechnet die zu den gemessenen Werten von s_1 und s_2 gehörigen Zahlenwerte von J_1 und J_2. Ist $J_1 > J_2$, so war s_α zu klein, ist $J_2 > J_1$, zu groß. Meist genügen zwei bis drei Schritte, um s_α genauer als auf 1 Proz. zu erhalten. Ist $\frac{a}{s_1} \ll 1 \left(\text{praktisch} < \frac{1}{2}\right)$, so kann man nach a/s entwickeln, und aus $J_1 = J_2$ ergibt sich:

$$s_\alpha = \frac{3 s_1 s_2}{s_2^2 - s_1}\left(\ln \frac{s_2}{s_1} + \varepsilon\right), \quad \varepsilon = \frac{1}{3}\frac{a^2}{s_1^2}\left(2 - \frac{4}{3}\frac{s_\alpha}{s_1} + \frac{1}{6}\frac{s_\alpha^2}{s_1^2}\right),$$

falls man in a/s_1 bis zur zweiten, in a/s_2 bis zur ersten Potenz entwickelt.

Den Fehler, der daher rührt, daß J_0 konstant gesetzt wurde, kann man leicht dadurch kontrollieren, daß man für die Strichbreite $2a$ verschiedene Werte einsetzt, z. B. die Breite des Kernschattens und die von Kernschatten + vollem Halbschatten. Dieser Fehler wird natürlich um so kleiner, je größer s_α/a ist.

Schließlich möchte ich noch auf eine merkwürdige Folgerung aus Formel (3b) hinweisen. Für kleine Aufspaltungen, nämlich für alle $s_\alpha < 3a$, ergibt sich ein Intensitätsmaximum an der Stelle 0 (Mitte des unabgelenkten Streifens). Erst für $s_\alpha > 3a$ ergibt sich hier ein Minimum.

4. Genauigkeit der Messungen. Die Genauigkeit der bisherigen Messungen dürfte oft überschätzt worden sein. Ich möchte kurz auf die Messungen an K und Na eingehen. Diese Metalle wurden zuerst von K. Riggert und mir untersucht. Da unsere Messungen nur die Größenordnung gaben, haben wir sie nicht publiziert und unsere Resultate nur Herrn Sommerfeld mitgeteilt, der sie in seinem Buche veröffentlichte. Vor kurzem hat Taylor[1]) Messungen mitgeteilt, in denen er den Wert des Magnetons auf 4 Proz. bestätigt findet. Es ist leicht zu sehen, daß dieses Resultat reiner Zufall ist. Taylor rechnet mit der Näherungsformel, die den Versuchsbedingungen von Gerlach und mir angepaßt ist (kleine Ablenkung, breite Striche). Da Taylors Striche schmäler sind, hätte er, wie man aus seinen Photographien abschätzen kann, mit der Näherungsformel einen mindestens um 20 Proz. zu kleinen Wert für das Magneton finden müssen. Dieser Fehler muß also bei ihm durch eine andere Fehlerquelle (oder mehrere) kompensiert worden sein. Wahrscheinlich ist der von ihm benutzte Wert der Inhomogenität falsch,

[1]) Phys. Rev. **28**, 576ff., Sept. 1926.

die er nicht gemessen hat, sondern für die er die von Gerlach und mir bestimmten Werte übernommen hat. Er begründete dies damit, daß die Dimensionen seiner Polschuhe die gleichen waren wie bei uns, doch können geringe Abweichungen hierbei schon beträchtliche Änderungen ergeben. Natürlich kann aber der kompensierende Fehler auch an anderen Stellen stecken (z. B. in der Bestimmuug der Entfernung des Strahles von der Schneide).

Zum Schlusse mögen noch kurz die Aussichten einer Präzisionsmessung des Magnetons nach der Molekularstrahlenmethode besprochen werden. Die vorstehende Arbeit von Leu zeigt, daß die zurzeit erreichte Genauigkeit etwa 2 Proz. beträgt. Sie zeigt gleichzeitig, wo man angreifen muß, um diese Genauigkeit zu erhöhen. Die Hauptsache ist eine Verbesserung der Inhomogenitätsbestimmung. Die bisherige Methode leidet unter der Ungenauigkeit, mit der die Suszeptibilität des Wismuts bekannt ist. Man kann sich von ihr befreien, indem man in der Symmetrieebene von Spalt und Schneide die Absolutwerte der magnetischen Feldstärke mißt, deren Änderung in diesem Falle direkt die Inhomogenität gibt. Der Versuch, auf diesem Wege Präzisionsmessungen der Inhomogenität auszuführen, scheint mir recht aussichtsreich. Bei den anderen zu messenden Größen dürfte die Genauigkeit leicht zu erhöhen sein. Z. B. sind durch Photometrierung der photographierten Aufspaltungsbilder s_1 und s_2 sicher sehr exakt bestimmbar.

Ich glaube daher, daß die Genauigkeit der Messungen so weit gesteigert werden kann, daß die Molekularstrahlmethode eine Kontrolle oder Verbesserung der aus dem Zeemaneffekt gewonnenen Werte für e/m und gleichzeitig eine neue Bestimmung von h gibt.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 6.)

Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffatomstrahlen [1]).

Von **Erwin Wrede** in Hamburg [2]).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Es wurden Wasserstoffatomstrahlen hergestellt und durch ein inhomogenes Magnetfeld aufgespalten. Das magnetische Moment des H-Atoms ergab sich zu einem Bohrschen Magneton.

In dieser Arbeit handelt es sich darum, die Gerlach-Sternsche Methode der magnetischen Ablenkung von Molekularstrahlen [3]) auf Wasserstoffatome anzuwenden. Wasserstoffgas wurde in einem Entladungsrohr nach Wood [4]), in der Art, wie es in den Arbeiten von Bonhoeffer [5]) beschrieben wurde, in Atome aufgespalten. Diese wurden durch einen Spalt in einen hochevakuierten Raum ausgestrahlt. Ein durch einen zweiten Spalt ausgeblendetes Strahlenbündel wurde durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt und abgelenkt. Aufgefangen wurde der Atomstrahl dann auf einem Auffangeplättchen, auf dem sich eine Substanz befand, die mit atomarem Wasserstoff eine leicht sichtbare farbige Reaktion gab.

Während in den früheren Arbeiten mit Atom- oder Molekularstrahlen hochsiedende Stoffe verdampft wurden, die durch Kondensation an kälteren Wänden schnell wieder aus dem Vakuum verschwanden, mußte bei dieser Arbeit die gesamte aus dem Ofenspalt austretende Menge Wasserstoff durch die Pumpe fortgeschafft werden. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß dadurch die Bedingungen für das Vakuum sehr ungünstig werden. Durch unseren nicht idealen Spalt von $0{,}05 \times 3$ mm strömen bei einem

---

[1]) Vorgetragen in der Gauvereinssitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 17. Juli 1926.

[2]) Teil 2 der Hamburger Dissertation, 1926.

[3]) O. Stern, ZS. f. Phys. **7**, 249, 1921; W. Gerlach und O. Stern, ebenda **8**, 110, 1921; **9**, 343; **9**, 353, 1922.

[4]) Phil. Mag. (6) **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922; Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 455, 1920; **102**, 1, 1923.

[5]) ZS. f. phys. Chemie **113**, 199, 1924; **116**, 391, 1925; **119**, 385, 1926; ZS. f. Elektrochem. **31**, 521, 1925.

dafür günstigen Druck (vgl. U. z. M 1)[1]) von $^1/_{10}$ mm Hg etwa 40 bis 45 ccm Wasserstoff pro Sekunde aus. Wenn die zur Verfügung stehende Gaedesche Stahlpumpe durch eine weite Pumpleitung ebenso viele Liter pro Sekunde absaugt, so ergibt das günstigstenfalls im Strahlraum einen Druck von 10^{-4} mm. Vorversuche ergaben bei einer Pumpleitung von 42 mm lichter Weite noch Drucke von 3 bis 4×10^{-4} mm, die aber für eine Strahlbildung bei den verhältnismäßig weiten (0,05 bzw. 0,03 mm) Spalten noch genügten.

Die endgültige Gestalt der Apparatur unter Weglassung prinzipiell unwichtiger Einzelheiten zeigt Fig. 1. Der einem Kippschen Apparat entnommene Wasserstoff strömt, nach Reinigung in einer Waschflasche W mit konzentrierter Kalilauge, durch ein Kapillarrohr K_1, dessen Strömungswiderstand durch Hineinschieben eines gut eingepaßten Drahtes so weit wie möglich vergrößert war, in ein Vorratsgefäß V, in welchem der Druck auf

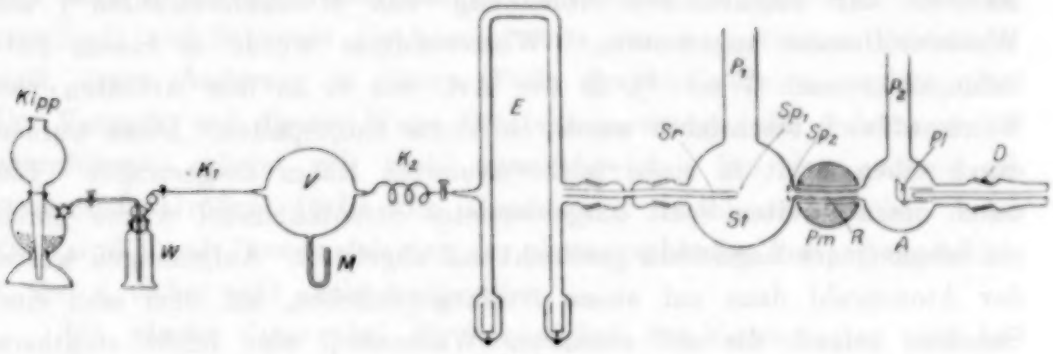


Fig. 1.

einigen Millimetern gehalten wurde. Die Ablesung geschah durch das Quecksilbermanometer M. Vom Vorratsgefäß V stellt eine zweite Kapillare K_2 die Verbindung mit dem Entladungsrohr E her. Durch Druckregulierung im Vorratsgefäß V konnte so der Druck im Entladungsrohr E eingestellt werden. Vom Entladungsrohr E führt ein Rohr Sr, das in einem Glasspalt Sp_1 endet, in den Strahlraum St. Dieser ist eine Glaskugel von 10 cm Durchmesser, von der ein 42 mm weites Rohr P_1 zur Gaedeschen Stahlpumpe führt. Ein zweiter Spalt Sp_2 blendet den abzulenkenden Atomstrahl aus. Dieser geht dann durch ein Rohr R, an das die Polschuhe des Magneten Pm angelegt wurden, in den Auffangeraum A. In diesem ist ein Auffangeplättchen Pl an einem Drehschliff D so befestigt, daß es im Vakuum in seiner eigenen Ebene gedreht werden kann. Ein Pumpansatz P_2 führt zu einer zweiten Hochvakuumpumpe.

[1]) O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 755, 1926.

Leitungen zur Druckmessung und Pumpleitungen zur Druckregulierung im Vorratsgefäß sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, ebenfalls die in den beiden Pumpleitungen P_1 und P_2 vorhandenen Quecksilberfallen.

Das Entladungsrohr wurde im engen Anschluß an die Beschreibung in den Arbeiten von Bonhoeffer gebaut. Das Rohr aus Jenaer Glas hatte eine Länge von etwa 2 m bei einem Durchmesser von 22 mm. Es wurde der Raumersparnis halber dreimal U-förmig in drei aufeinander senkrechten Ebenen gebogen. Als Elektroden dienten Zylinder aus Aluminiumblech mit einer Grundplatte von 30 mm Durchmesser und einer Mantellänge bei der Kathode von 10 bis 11 cm und bei der Anode von etwa 6 cm. Da der meistbenutzte Druck von etwa 0,1 mm in der Nähe des kleinsten Entladungswiderstandes der Röhre lag, so erwies sich diese Bauart für unsere Zwecke als völlig ausreichend. Bei einer Stromstärke von 0,2 bis 0,3 Amp. hielt sich die Erwärmung in mäßigen Grenzen.

Um der katalytischen Wirkung von Metallen zu entgehen, wurde der Spalt Sp_1, der als Strahlenquelle diente, aus Glas hergestellt. Dies geschah in der Weise, daß ein dünnes Metallblech in ein Glasrohr eingeschmolzen und nachher mit Salpetersäure herausgelöst wurde. Der gebildete Kanal wurde soweit wie möglich abgeschliffen. Es gelang so, Spalte von 0,05 × 3 mm herzustellen, die selbst unter dem Mikroskop als einwandfrei erschienen. Allerdings war diese Arbeit nicht ganz einfach, und von dem aufgearbeiteten Material erwies sich nur ein geringer Teil als brauchbar. Meistens gab es Sprünge beim Schleifen, oder die Spalträndер wurden schartig, und besonders bei den dünnsten Blechen kamen Biegungen vor, die einen gekrümmten Spalt zur Folge hatten [1]).

Um die Streustrahlung möglichst einzuschränken, wurde es erforderlich, den Raum hinter dem Abbildespalt Sp_2 gesondert auszupumpen und so weit gegen den Strahlraum abzudichten, daß der Abbildespalt die einzige Verbindung mit dem Rohre R und dem Auffangeraum A bildete. Durch die Wahl geeigneter Formen der Metallteile und durch eine Abdichtung der entstehenden Fugen mit Gummifett ließ sich das unschwer erreichen. Nähere Einzelheiten sind in Fig. 2 zu sehen. Der Abbildespalt Sp_2 ist durch zwei Metallträger Tr mit dem Glasrohr Sr und Glasspalt Sp_1 fest verbunden. Auf Sp_2 ist eine Hülse mit Kreisring Kr aufgesetzt. Der Kreisring liegt dicht auf der Kreisfläche eines gegenüberliegenden Metallstückes Mr,

[1]) An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, dem Glasbläser des Instituts, Herrn A. Salzmann, der durch interessiertes Eingehen auf alle Schwierigkeiten im Aufbau der Apparatur den Gang der Arbeit sehr förderte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

das den Glaswandungen und dem Rohr *R* möglichst gut angepaßt wurde. Die Abdichtung geschah zwischen *Mr* und Glaswandung und zwischen Kreisring und Kreisfläche mit Gummifett.

Die Justierung gestaltete sich einfach. Nach Parallelstellung und fester Verbindung von Spalt Sp_1 und Sp_2 wurden die Metallteile *Tr*, *Kr* und *Mr* durch Anheftung mit Lötmetall miteinander verbunden. Nun wurde das Spaltrohr *Sr* durch Hineinführen eines elektrischen Heizkörpers bis zum Erweichen erwärmt und der ganze Apparat vorsichtig zusammengeschoben. Nach dem Loslöten der Metallteile zeigte sich der Strahlengang sehr genau durch die Mitte des Rohres *R* gerichtet.

Für die Polschuhe des Magneten wurde dieselbe Form benutzt wie in der Dissertation von A. Leu[1]). Siehe Fig. 2 unten.

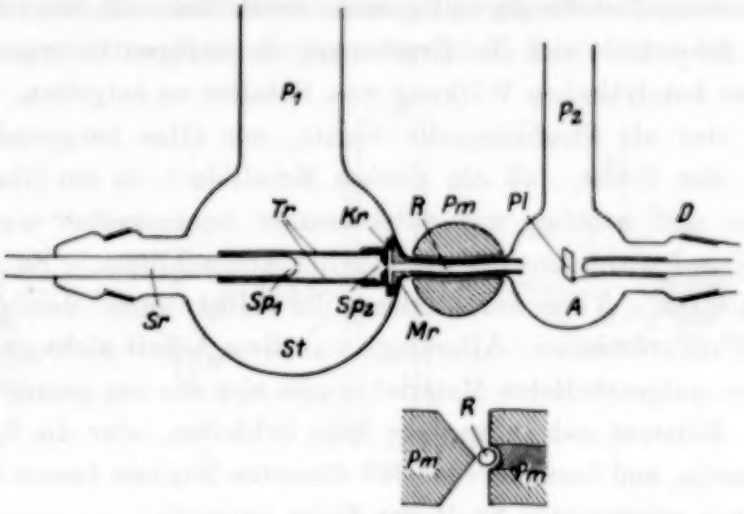


Fig. 2.

Um herauszufinden, welche Indikatoren für H-Atome dem Zwecke dieser Arbeit am besten entsprachen, wurden eine Reihe von Reaktionsversuchen angestellt. In den Strahlraum wurde ein Blech hineingehängt, auf dem eine Anzahl verschiedener Substanzen in kleinen Häufchen aufgeklebt waren. So hatte man sie alle sichtbar nebeneinander und konnte die Zeit deutlich wahrnehmbarer Veränderungen bequem vergleichen. Es wurden zunächst ziemlich wahllos alle möglichen Chemikalien auf das Blech gebracht und die Zeitdauer bis zum Eintritt sichtbarer Veränderungen gemessen. Die meisten Stoffe schieden wegen zu langsamer oder zu geringer Veränderung aus. Am günstigsten zeigten sich WO_3, MoO_3, $AgNO_3$ mit deutlicher Farbänderung nach je etwa $^1/_4$ Minute Expositionszeit, Wismutnitrat nach drei Minuten und Zinnchlorür nach fünf Minuten.

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 551, 1927. U. z. M. Nr. 4.

Letzteres gab die besten Kontraste, doch war die Reaktion zu langsam. Manche Stoffe ließen sich durch Erwärmen oder Ausglühen um Zehnerpotenzen empfindlicher machen. Dies zeigte sich besonders bei PbO und einer Sendung MoO_3 von Kahlbaum. Die Zahlenverhältnisse der Reaktionszeiten für die verschiedenen Stoffe waren reproduzierbar. Eine Art Entwicklung oder Verstärkung des Effekts wurde bei an einer Flamme oxydiertem Kupferblech und ebenfalls bei Silbernitrat bemerkbar, indem die von der Pumpe her vorhandenen Quecksilberdämpfe anscheinend mit dem reduzierten Metall Amalgam bildeten. Nicht erhitztes, für das Auge blankes Kupferblech zeigte dagegen keinerlei Effekt. An einem durch Ausblendung mit dem Abbildespalt erhaltenen Strahlenbündel wurden diese Reaktionsversuche erheblich verfeinert. Trotz der oben beschriebenen Abdichtung und trotz gesondertem Auspumpen des Auffangeraumes A machte sich bei einem Vakuum von 2,5 bis 3×10^{-4} mm im Strahlraum immer noch eine Streustrahlung unangenehm bemerkbar. Sie zeigte sich ganz besonders bei WO_3 und auch deutlich bei MoO_3. Die Farbänderung, die der Strahl auf dem Auffangeplättchen hervorruft, summiert sich nicht, oder nur ganz im Anfang, linear mit der Expositionszeit. Daher kam es, daß die durch die Streustrahlung allmählich einsetzende Färbung des Untergrunds gegen die des durch den Strahl gebildeten Striches so sehr aufholte, daß eine längere Exposition keinen Zuwachs an Sichtbarkeit mehr brachte. WO_3, sonst das empfindlichste Reagens für H-Atome, gab sehr kleine Kontraste, arbeitete also viel zu weich (um einen Ausdruck aus der Photographie zu gebrauchen); MoO_3 war günstiger, aber unempfindlicher. Reines $AgNO_3$ wurde nicht verwandt, da es wegen Kristallisation keine homogenen Oberflächen gab. WO_3 und MoO_3 hatten noch den Nachteil, daß die Färbungen an der Luft schnell zurückgingen. Durch nachträgliches Betupfen mit einer Silbernitratlösung konnte eine gleichzeitig als Verstärkung wirkende Fixierung erreicht werden, die jedoch leicht fleckig wurde Es wurden Mischungen aus den drei Substanzen versucht. Ein mit Silbernitrat angerührter und auf das Auffangeplättchen aufgetragener Brei von MoO_3 gab keinen besonderen Erfolg. Merkwürdigerweise zeigte es sich, daß eine nur mit Wasser angerührte Schicht von MoO_3, die nach dem Trocknen mit einem Tröpfchen Silbernitratlösung betupft wurde, alle Wünsche erfüllte. Dieses Material war empfindlich, sehr hart arbeitend, d. h. es bildete noch bei langer Exposition scharfe Kontraste, sodann blieben die Striche an der Luft wochenlang sichtbar, und außerdem trat durch die Berührung mit der Luft in den ersten Tagen noch eine Verstärkung auf. Es mußte allerdings im

Vakuum vor der Berührung mit Quecksilberdampf geschützt werden, weil sonst eine Schwärzung erfolgte.

Im folgenden wird der Gang eines Versuchs beschrieben. Nachdem die ganze Apparatur (Vorratsgefäß V und Entladungsrohr E wurden wegen der Strömungswiderstände von Kapillare K_2 und Spalt Sp_1 durch besondere Leitungen mit der Pumpe verbunden) evakuiert worden war, konnte nach Einfüllung von flüssiger Luft in die Quecksilberfallen und Auffüllung des Vorratsgefäßes V mit Wasserstoff bis auf 35 bis 36 mm Druck der Versuch beginnen. Die Kapillare K_2 wurde geöffnet, und es stellte sich im Entladungsrohr E im stationären Gleichgewicht ein Druck von etwa 0,1 mm ein. Die anzulegende Hochspannung lieferte die Hochspannungsmaschine des Instituts. Bei ein und demselben Druck zeigte das Entladungsrohr zwei jeweils verschiedene, jedoch stabile Entladungsarten, eine mit hohem Widerstand: bei etwa 3000 Volt etwa 0,03 Amp., die andere mit geringerem Widerstand: bei 1100 Volt 0,2 bis 0,3 Amp. Da letztere Entladungsart eine viel intensivere Balmerserie zeigte, wurde mit ihr das Rohr zur Zündung gebracht und der Strom des Magneten mit 2,4 Amp. eingeschaltet. Nach 20 Minuten waren die ersten Andeutungen eines Striches zu erkennen. Der Strich wurde immer deutlicher und schließlich als Doppelstrich erkennbar. Inzwischen wurde von Zeit zu Zeit, d. h. etwa halbstündlich, der langsam im Vorratsgefäß absinkende Druck des Wasserstoffs durch Öffnung der Kapillare K_1 wieder erhöht und die in den Quecksilberfallen verdampfende flüssige Luft nachgefüllt. Nach einer Exposition von $2^1/_2$ bis 3 Stunden hatte der durch das Magnetfeld in zwei Komponenten aufgespaltene Strich genügende Intensität erlangt. Jetzt wurde der Magnet ausgeschaltet und das Auffangeplättchen Pl im Vakuum durch den Drehschliff D so in seiner eigenen Ebene gedreht, daß ein zweiter Strich in einem entsprechenden Winkel daneben, und zwar diesmal ohne Magnetfeld, erzeugt werden konnte. Dieser wurde schon nach wenigen Minuten sichtbar und hatte in einer Viertelstunde etwa die Intensität erreicht, für die der Strich mit Magnetfeld etwa 2 bis 3 Stunden brauchte. Der Versuch konnte nun abgebrochen werden. Das Auffangeplättchen wurde in etwa dreifacher Vergrößerung photographiert. Eine solche Aufnahme mit der Vergrößerung 2,9 : 1 zeigt Fig. 3. Wir sehen einen einfachen schmalen Strich, der ohne Feld erzeugt wurde, und in einem Winkel dazu einen breiten Doppelstrich, der durch das inhomogene Magnetfeld in zwei Komponenten aufgespalten ist.

Die Daten des Versuchs sind folgende: Glasspalt 0,05 mm, Abbildespalt 0,03 mm, ganze Länge des Strahlenweges 15 cm, Länge des Magnet-

feldes 40 mm, Weg hinter dem Felde bis zur Auffangeplatte 57 mm. Eine Feldstärkemessung durch Widerstandsänderung eines Wismutdrahtes ergab in der Mitte des Magnetfeldes im Orte des wahrscheinlichsten Strahlendurchgangs eine Feldstärke von 5100 Gauß. Eine Messung der Inhomogenität mit einem an einem Quarzfaden befestigten Wismutdraht (vgl. U. z. M. 4)[1]) ergab aus dessen diamagnetischer Ablenkung für denselben Ort eine Inhomogenität von 9800 Gauß pro Zentimeter. Die Ausmessung des Aufspaltungsbildes (der Abstand der Mitten der beiden Komponenten des aufgespaltenen Striches beträgt etwa 0,40 mm) ergibt nach Stern (U. z. M. 5)[2]) für das magnetische Moment des Wasserstoffatoms ein Bohrsches Magneton.

Fig. 3.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. O. Stern, zu großem Dank verpflichtet. Ebenfalls zu danken habe ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Überlassung eines Elektromagneten.

---

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 551, 1927.
[2]) Ebenda, S. 563.

Zum Einsteinschen „Mischungsparadoxon".

Von **P. Ehrenfest** und **G. E. Uhlenbeck** in Leiden, Holland.

(Eingegangen am 25. Januar 1927.)

Sowohl die Bose-Einsteinsche als die Fermi-Diracsche Statistik führt bei Anwendung auf ideale Gase zunächst zum Einsteinschen „Mischungsparadoxon": für genügend tiefe Temperatur fällt der Druck oder die mittlere Energie von N durchaus gleichen Molekülen diskontinuierlich anders aus als von N beliebig wenig voneinander verschiedenen. — Wir zeigen, daß sich dieses Paradoxon vom Standpunkt der vieldimensionalen Wellenmechanik aus betrachtet durch folgende Bemerkungen löst: A. Sind N voneinander zunächst durchaus verschiedene Moleküle (Massen $M_{\mathrm{I}}\, M_{\mathrm{II}} \cdots M_N$) in ein Gefäß von allgemeiner Form eingeschlossen und entsprechen also wellenmechanisch den verschiedenen zulässigen Bewegungszuständen dieses Gases die verschiedenen Eigenschwingungen eines $3N$-dimensionalen Hohlraumes, so hat man bei dem Aufbau des kanonischen Ensembles jede dieser Eigenschwingungen konsequent mit dem Gewicht 1 zu zählen. Fallen dann bei einer kontinuierlichen Veränderung, sei es der Gefäßform, sei es der Molekülmassen die Eigenwerte mehrerer Eigenschwingungen zusammen, so hat man im kanonischen Ensemble die entsprechenden Energieniveaus entsprechend vielfach zu zählen. Dabei kann offenbar nie die für das Mischungsparadoxon charakteristische diskontinuierliche Veränderung solcher Größen, wie mittlerer Energie oder Druck, auftreten. — B. Für wechselseitig durchdringliche Moleküle führt die $3N$-dimensionale Wellenmechanik mit der unter A. angegebenen Zählweise zur Boltzmannschen Statistik, falls die Massen $M_{\mathrm{I}}\, M_{\mathrm{II}} \cdots M_N$ durchaus oder gruppenweise gleiche Werte haben. — C. Für wechselseitig undurchdringliche Moleküle sind die $3N$-dimensionalen Eigenschwingungen an die „Diagonalforderung" gebunden. Für durchaus gleiche Moleküle gelangt man so [1]) zur Heisenberg-Diracschen Erweiterung des Paulischen Verbotes und also zur Fermischen Statistik. Für durchaus oder gruppenweise verschiedene Molekülmassen läßt sich wegen rechnerischer Schwierigkeiten die Statistik nicht näher ausführen, das Nichtauftreten des Mischungsparadoxons ist aber bei der zugrunde gelegten Zählweise (siehe A.) bestätigt.

§ 1. Einstein erhielt durch Anwendung der „Bose-Einsteinschen Statistik" auf ideale Gase eine Zustandsgleichung, die bei genügend tiefen Temperaturen in bestimmter Weise von der klassischen Zustandsgleichung idealer Gase abweicht. Dabei ergibt sich, wie Einstein nachdrücklich hervorhebt, ein ärgerliches Paradoxon, sobald man das Gemisch zweier idealer Gase betrachtet [2]). [Auch die an das „Paulische Verbot" anknüpfende Fermische Statistik [3]) ergibt ein völlig analoges Paradoxon.]

Hat man nämlich ein Gemisch von N' Molekülen von der Masse M' und N'' von der Masse M'', so würde Einstein für die translatorische

[1]) Vgl. die Anmerkung am Ende unserer Mitteilung.

[2]) A. Einstein, Sitzber. d. Preuß. Akad. 1924, S. 361.

[3]) E. Fermi, Nuovo Cim. **1**, 145, 1924; Atti Lincei (6) **3**, 145, 1926; ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

kinetische Energie eines Moleküls erster Art gewisse diskrete, quantisierte Werte $\varepsilon_1', \varepsilon_2' \ldots \varepsilon_s' \ldots$, für die eines Moleküls zweiter Art Werte $\varepsilon_1'', \varepsilon_2'' \ldots \varepsilon_t'' \ldots$ zulassen, und erhalten, daß $\left[\beta = \frac{1}{kT}\right]$:

$$n_s' = \frac{1}{A' e^{\beta \varepsilon_s'} - 1}, \tag{1'}$$

$$n_t'' = \frac{1}{A'' e^{\beta \varepsilon_t''} - 1} \tag{1''}$$

die Anzahl der Moleküle erster und zweiter Art angibt, die die verschiedenen quantisierten Energiewerte haben. Dabei sind die Konstanten A' und A'' aus den zwei Bedingungen:

$$\sum_s n_s' = N', \tag{2'}$$

$$\sum_t n_t'' = N'' \tag{2''}$$

zu bestimmen. — Hat man anderseits nur ein einziges Gas von N Molekülen mit durchaus gleichen Massen M und den quantisierten Energien $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_r \ldots$, so hat man:

$$n_r = \frac{1}{A e^{\beta \varepsilon_r} - 1}, \tag{1}$$

mit der einen Bedingung zur Bestimmung des A:

$$\sum_r n_r = N. \tag{2}$$

Das Einsteinsche Paradoxon besteht dann in folgendem: Ist $N = N' + N''$ und läßt man M' und M'' immer näher gegen den gemeinsamen Wert M konvergieren, so sollte man doch erwarten dürfen, daß die Zustandsgleichung und solche Größen, wie z. B. der gesamte Energieinhalt des Gasgemisches, in der Grenze in die des einfachen Gases übergehen. Das ist aber, wie Einstein hervorhebt, nicht der Fall, weil während dieses Grenzprozesses fortwährend die zwei Gleichungen (2', 2'') bestehen bleiben[1]). Einstein bezeichnet dieses paradoxe Ergebnis als sehr unbefriedigend und einer Aufklärung bedürftig.

---

[1]) In der Fermischen Statistik besteht dasselbe Paradoxon, nur daß im Nenner der Formeln (1) statt — das Zeichen + kommt. Daß hingegen bei der Boltzmannschen Statistik: $n_s' = B' e^{-\beta \varepsilon_s'}$; $n_t'' = B'' e^{-\beta \varepsilon_t''}$ das Paradoxon nicht besteht, beruht auf dem besonderen Umstand, daß hier die Bedingungen (2', 2'') B' und B'' proportional mit N' und N'' machen.

§ 2. Wir wollen nun kurz darauf hinweisen, daß eine Behandlung der Statistik idealer Gase auf Grund der Wellenmechanik (die ja zur Zeit der Arbeit von Einstein noch nicht vorlag) nicht mehr zu diesem Mischungsparadoxon führt.

Man betrachte ein ideales Gas von N Molekülen mit durchaus verschiedenen Massen $M_{\mathrm{I}}, M_{\mathrm{II}} \dots M_N$, eingeschlossen in ein Gefäß von „allgemeiner" Form. Die Moleküle seien punktförmig, aber für einander undurchdringlich. Vom Standpunkt der Wellenmechanik hat man dann alle Lösungen der Differentialgleichung:

$$\left[\frac{1}{M_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)+\cdots+\frac{1}{M_N}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_N^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_N^2}\right)+\frac{8\pi^2}{h^2}E\right]\psi=0 \quad (3)$$

zu betrachten, die 1. an der Oberfläche der semikubischen Hyperfläche verschwinden, die im $x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N$-Raum den Wertebereich umgrenzt, den das undurchdringliche Gefäß den Molekülkoordinaten gestattet; und die 2. auch noch verschwinden an den $\frac{N\cdot(N-1)}{2}$ „Diagonalräumen" von $N-3$ Dimensionen, die durch:

$$(x_H-x_K)^2+(y_H-y_K)^2+(z_H-z_K)^2=0\left(\begin{matrix}H\\K\end{matrix}=\mathrm{I},\ \mathrm{II},\ \mathrm{III}\dots N\right) \quad (4)$$

festgelegt sind [„Diagonalforderung", entsprechend der wechselseitigen Undurchdringlichkeit je zweier Moleküle[1])]. Man erhält so unendlich viele Eigenlösungen $\psi_u(x_1 \dots z_N)$, die zu den Eigenwerten E_u gehören, von welch letzteren wir annehmen dürfen, daß sie alle voneinander verschieden sind[2]). Man betrachte nun das zur Temperatur T gehörende kanonische Ensemble, dann ist:

$$W=\text{const}\,.\,1\,.\,e^{-\beta E_u} \quad (5)$$

die Wahrscheinlichkeit, daß der Energieinhalt des Gases gerade den Wert E_u hat. Der Faktor 1 soll dabei ausdrücken, daß wir allen den (einfachen!) Eigenwerten ein und a priori dasselbe Gewicht geben. Aus (5) berechnet sich dann prinzipiell die Zustandssumme, die mittlere Energie usw. Alle derartigen Größen werden sich nun sicher kontinuierlich verändern, wenn man die Werte von $M_{\mathrm{I}}, M_{\mathrm{II}} \dots M_N$ kontinuierlich

[1]) Vgl. P. Ehrenfest. Besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Undurchdringlichkeit der Materie und dem Paulischen Verbot? Naturw. Febr. 1927.

[2]) Bei wechselseitiger Undurchdringlichkeit der Moleküle und bei allgemeiner Gefäßform wird dies selbst dann noch der Fall sein, wenn alle Moleküle die gleiche Masse haben. Nur wenn das Gefäß eine spezielle Form hat, z. B. rechtwinklig parallelepipedisch ist, fallen mehrere Eigenwerte E_u zusammen. Vgl. darüber § 3.

variieren läßt. Denn es geschieht ja nichts weiter, als daß die Eigenwerte E_u ihre Beträge kontinuierlich verändern[1]). Das bleibt auch der Fall, wenn man N' von den M_H gegen einen gemeinsamen Wert M' konvergieren läßt und die anderen N'' von den M_H gegen M'' und wenn man danach weiter diese beiden Gruppen nach einem gemeinsamen Wert M gehen läßt. Man sieht, daß hier also die für das Mischungsparadoxon charakteristische Unstetigkeit unmöglich auftreten kann.

§ 3. Es seien noch einige Bemerkungen im losen Zusammenhang gestattet.

A. Falls alle M_H ein und denselben Wert M haben, läßt sich jede Eigenlösung, die — entsprechend der wechselseitigen Undurchdringlichkeit der Moleküle — auch noch der „Diagonalforderung" genügt, in der folgenden antisymmetrischen Form aufbauen[2]), die man aus Heisenbergs und Diracs Studien über das „Paulische Verbot" kennt[3]):

$$\Psi_u(x_1 \dots z_N) = \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1 y_1 z_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_1 y_1 z_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(x_N y_N z_N) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_N y_N z_N) \end{vmatrix}. \tag{6}$$

Hierin ist $\psi_\alpha(x\,y\,z)$ eine Lösung der Differentialgleichung:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 M}{h^2}\varepsilon\right]\psi = 0, \tag{7}$$

die an der Oberfläche des Gasgefäßes verschwindet, was nur für gewisse diskrete Eigenwerte ε_α möglich ist, die bei „allgemeiner" Form des Gefäßes durchaus einfache Eigenwerte sein werden, und wo alle $\alpha's$ voneinander verschieden sein müssen (erweitertes Paulisches Verbot). Und auch der zur Lösung $\Psi_u(x_1 \dots z_N)$ gehörige Eigenwert:

$$E_u = \varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} + \dots + \varepsilon_{\alpha_N} \tag{8}$$

ist noch einfach. Nur erst für spezielle Gefäßformen werden die Eigenwerte E mehrfach, z. B. für ein rechtwinkliges Parallelepiped und in noch höherem Maße für einen Würfel. Wünscht man in diesen Fällen

[1]) Zur Erläuterung: Zwei Moleküle in einem eindimensionalen Gefäß. Bei Beachtung der Diagonalforderung hat man dann also die Eigenschwingungen einer dreieckigen Membran (halbes Quadrat) zu betrachten. Hier ist klar, daß die Eigenschwingungen der anisotropen Membran (ungleiche Molekülmassen) kontinuierlich in die der isotropen Membran (gleiche Molekülmassen) übergehen.

[2]) P. Ehrenfest, Naturw., Febr. 1927.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

bei der Berechnung der kanonischen Mittelwerte immer alle Glieder zusammenzuziehen, die zum selben Betrag des Eigenwertes E gehören, so hat man nur in (5) den Gewichtsfaktor 1 durch einen anderen gleich der Anzahl der ursprünglich getrennten Eigenwerte, die hier zusammengeflossen sind, zu ersetzen. Bei konsequenter Festhaltung dieser Zählweise kann aus den im vorigen Paragraphen angedeuteten Gründen niemals das Mischungsparadoxon auftreten.

B. Für diesen Fall durchaus gleicher, wechselseitig undurchdringlicher Moleküle kommen wir natürlich zu denselben Resultaten wie Fermi-Dirac. Denn man sieht, daß die Zustandssumme wird:

$$Z = \sum_{\alpha_1} \cdots \sum_{\alpha_N} e^{-\beta({}^{s}\alpha_1 + {}^{s}\alpha_2 + \cdots + {}^{s}\alpha_N)} = S \prod_{s} e^{-\beta p_s \varepsilon_s}, \qquad (9)$$

wo (wegen der Verschiedenheit aller $\alpha's$) p_s nur 0 oder 1 sein kann, und S eine Summation über alle p_s-Kombinationen bedeutet, die der Bedingung $\sum_s p_s = N$ genügen [1]).

C. Falls die Massen der wechselseitig undurchdringlichen Moleküle nicht alle gleich sind, also z. B. bei einem Gemisch zweier Gase mit undurchdringlichen Molekülen ist es nicht mehr möglich mit elementaren Mitteln die der Diagonalforderung genügenden Eigenlösungen aufzubauen. (Man denke an die Eigenschwingungen einer diagonal halbierten quadratischen Membran, falls Anisotropie parallel den beiden Quadratseiten besteht.) Wegen dieser Schwierigkeit vermochten wir nicht nähere Aussagen darüber zu gewinnen, wie sich die Zustandsgleichung eines Gasgemisches genauer zwischen die Zustandsgleichungen reiner Gase einschiebt. Das aber ist sicher, daß sie nicht mit derjenigen zusammenfallen kann, die sich aus den zu (1′, 1″) analogen Fermischen Formeln (mit + 1 im Nenner) ergeben würde, weil ja eben diese letzteren Formeln zum Mischungsparadoxon führen würden [2]), was bei unserer Zählweise ausgeschlossen ist! (Hoffentlich wird sich noch etwas über den asymptotischen Verlauf der Eigenwerte E sagen lassen und man so eine approximative Darstellung für nicht zu tiefe Temperaturen gewinnen.)

[1]) Für den genauen Übergang siehe R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. **113**, 432, 1926.

[2]) Jene Formeln würden dem Fall entsprechen, daß die Moleküle erster Art für einander undurchdringlich sind, ebenso die der zweiten Art für einander, aber volle Durchdringlichkeit zwischen einem Molekül erster und einem zweiter Art bestände. (Übersetzt in die Sprache des Paulischen Verbotes, erst wenn die beiden Arten von Molekülen exakt gleich geworden sind, verdrängen sie einander plötzlich von nun äquivalent gewordenen Quantenzuständen!) In diesem Falle aber hört natürlich das „Mischungsparadoxon“ auf, paradox zu sein!

D. Gerade zur Boltzmannschen Statistik werden wir geführt, falls die Moleküle für einander völlig durchdringlich sind. Auch in diesem Falle besteht kein Mischungsparadoxon. Wohl gehören hier im isotropen Fall (durchaus gleiche Massen der Moleküle) zu einem Eigenwert E_u viele, nämlich $\frac{N!}{p_1!\,p_2!\,\ldots}$ Eigenlösungen[1]), aber sie entstehen aus ebenso vielen Eigenlösungen, die bei etwas voneinander verschiedenen Molekülmassen, d. h. bei einiger Anisotropie der Differentialgleichung (3) zu lauter etwas verschiedenen Eigenwerten gehörten.

E. Die Bose-Einsteinsche Statistik können wir aus der $3N$-dimensionalen Schwingungsgleichung (3) weder für undurchdringliche Moleküle noch für durchdringliche erhalten. Hingegen führt die drei-dimensionale Schwingungsgleichung (7), wenn man ohne Übergang zu N Dimensionen im engen Anschluß an eine ältere Arbeit von Schrödinger[2]) rechnet, gerade zur Bose-Einsteinschen Statistik[3]). Doch ist es dann prinzipiell unmöglich, mit diesen Mitteln ein Gasgemisch zu behandeln, weil ja doch in der einen drei-dimensionalen Gleichung in den Koeffizienten nicht mehr als ein bestimmtes M auftreten kann. Während diese Behandlungsweise materieller Korpuskeln kaum noch unser Zutrauen behalten kann, paßt sie im Falle der „Lichtkorpuskeln", wie jene Arbeit von Schrödinger so deutlich gezeigt hat, gut zu der Planck-Rayleigh-Jeansschen Wellenstatistik in dem einen drei-dimensionalen elektromagnetischen Äther[4]).

Leiden, Instituut voor theoret. Natuurkunde, 22. Januar 1927.

---

[1]) Siehe P. Ehrenfest und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys., **41**, 24, 1927.

[2]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

[3]) Man betrachte z. B. ein ein-dimensionales Gas von drei gleichen durchdringlichen Molekülen in einer Röhre von der Länge π; zwei der Moleküle im Quantenzustand 5, eines im Quantenzustand 7. — Die viel-dimensionale Wellenmechanik liefert hier (ganz in Übereinstimmung mit der Boltzmannschen Statistik) $3 = \frac{3!}{2!\,1!}$ voneinander verschiedene Eigenlösungen: $\sin 5x_{\mathrm{I}} \cdot \sin 5x_{\mathrm{II}} \cdot \sin 7x_{\mathrm{III}}$; $\sin 5x_{\mathrm{I}} \cdot \sin 7x_{\mathrm{II}} \cdot \sin 5x_{\mathrm{III}}$; $\sin 7x_{\mathrm{I}} \cdot \sin 5x_{\mathrm{II}} \cdot \sin 5x_{\mathrm{III}}$. (Siehe P. Ehrenfest und G. Uhlenbeck, l. c. S. 25, Fußnote 1.) — Die ein-dimensionale Wellenmechanik hingegen liefert (ganz in Übereinstimmung mit der Bose-Einsteinschen Statistik) nur einen entsprechenden Schwingungszustand: Das simultane Bestehen der Eigenschwingung $5x$ mit der Stärke 2 und der Eigenschwingung $7x$ mit der Stärke 1. (Siehe E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **27**, 95, 1926.)

[4]) Ein anderer charakteristischer Gegensatz der „Licht" — zu den Materiekorpuskeln liegt in ihrer wechselseitigen Durchdringlichkeit und dadurch in ihrem Verhältnis zum Paulischen Verbot. Siehe P. Ehrenfest, l. c.

Anmerkung bei der Korrektur: Die Note von P. Ehrenfest (Naturwiss. 1927, Nr. 7), auf die wir uns im obigen stützen, ist, wie sich nachträglich gezeigt hat, einem sehr ernsten Einwand ausgesetzt. Doch hoffen wir, daß von allen in der Zusammenfassung erwähnten Resultaten der vorliegenden Mitteilung allein die unter C. genannten Resultate dadurch betroffen werden, und daß auch sie nach einer passenden Umformulierung sich gerade in ihren wesentlichen Zügen werden aufrecht erhalten lassen. — Wir meinen das folgende Bedenken gegen jene Note: Es wurde dort stillschweigend die Annahme gemacht, daß alle Eigenschwingungen, die der „Diagonalforderung" genügen, enthalten sind unter den Eigenschwingungen des „leeren" Hohlraumes (Diagonalforderung weggelassen). Ist diese „Annahme des Enthaltenseins" einmal zugegeben, so folgt in der Tat, daß für durchaus gleiche Massen die Heisenberg-Diracsche Determinantenlösung die einzige mit der Undurchdringlichkeit verträgliche Eigenschwingung ist. Im Falle eines ein-dimensionalen Gases ist diese Annahme (in einer trivialen Weise) verletzt. Beispiel: Zwei gleiche Moleküle in einer Röhre von der Länge π. Im zugehörigen Quadrat mit fixierter Diagonale besteht außer der Heisenberg-Diracschen Eigenlösung $\psi^{\text{antis.}} = \sin \alpha_1 x_1 \sin \alpha_2 x_2 - \sin \alpha_2 x_1 \sin \alpha_1 x_2$ auch noch (entsprechend dem vollständigen Zerfallen des Quadrates in zwei unabhängige Dreiecke) diejenige Lösung, die rechts von der Diagonale mit der obigen zusammenfällt und links ihr gerade entgegengesetzt ist (symmetrisch bezüglich Diagonale, Unstetigkeit des Differentialquotienten); letztere Lösung kommt aber nicht vor unter den Eigenlösungen des Quadrates mit freigelassener Diagonale. — Wir hoffen, ohne es vorläufig wirklich beweisen zu können, daß für ein mehr-dimensionales Gas in einem Gefäß allgemeiner Form diese Komplikation nicht auftritt, und zwar im Zusammenhang mit folgendem Umstand: Die Nullstellen einer regulären Lösung der Schwingungsgleichung im Z-dimensionalen Raum bilden Räume von $Z-1$ und nicht weniger Dimensionen (siehe für $Z=2$ und 3 bei Pockels, „Partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$", Leipzig, B. G. Teubner, 1891, S. 218.)

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Spektrale Intensitätsverteilung in der *D*-Linie der Chemilumineszenz des Natriumdampfes.

Von **R. L. Hasche, M. Polanyi** und **E. Vogt** in Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1926.)

1. Durch Messung der Absorption der *D*-Linie in einer Na-Dampfschicht variabler Dichte kann man die Linienbreite auf wenige Tausendstel Å bestimmen, wenn die untersuchte Linie schmal (Breite etwa 0,07 Å) ist. Die Methode kann noch bei sehr geringen Flächenhelligkeiten (etwa $3 \cdot 10^{-5}$ HK/cm²) verwendet werden. 2. Die *D*-Linienlumineszenz der hochverdünnten Flamme von Na und $HgCl_2$ zeigt nach dieser Methode eine je nach der Na-Dampfdichte (0,0005 bis 0,01 mm) variierende Halbwertsbreite zwischen 0,055 und 0,08 Å. 3. Diese Dichteabhängigkeit ist auf Selbstabsorption zurückzuführen. 4. Bei dem niedrigsten Druck von 0,0005 mm wird gezeigt, daß die Linienform und Linienbreite dieselbe ist, wie die einer thermisch angeregten Na-Dampfschicht der vorliegenden Dicke, Dichte und Temperatur. 5. Das chemisch primär angeregte Licht gelangt aus der Schicht (besonders bei höheren Dichten) nur zu verschwindendem Bruchteil direkt hinaus; es wird zumeist vorher durch den Na-Dampf absorbiert. Dabei ist anzunehmen, daß die Selbstabsorption keine Auslöschung bewirkt, sondern zur Reemission führt. 6. Da hiermit aus dem Rohre hauptsächlich Reemissionslicht kommt, so kann eine geringe Verbreiterung des primär emittierten Lichtes nicht ausgeschlossen werden. Die obere Grenze für die spektrale Breite des primären Lichtes aus unendlich dünner Schicht beträgt 0,06 Å. 7. Die Anregungsenergie des Lumineszenzlichtes stammt zum Teil aus der Schwingungsenergie der bei der Reaktion entstehenden NaCl-Moleküle. Die Energieübertragung erfolgt derart, daß das Na-Atom in freiem Zustand emittiert. 8. „Kopplungsbreite", Anm. b. d. Korr. S. 587.

Die Vorstellungen, die man sich von dem Mechanismus der Lumineszenz gebildet hat, die bei chemischen Reaktionen von Natriumdampf auftritt [1]), können von einer neuen Seite geprüft und präzisiert werden, wenn es gelingt, die spektrale Zusammensetzung der emittierten *D*-Linie zu bestimmen.

Der gegenwärtigen Ansicht nach erfolgt die Anregung der Chemilumineszenz dadurch, daß Produkte einer Umsetzung, die einen beträchtlichen Teil der Reaktionsenergie mit sich führen, gegen ein Natriumatom stoßen und die Energie auf dieses übertragen. Welche spektrale Verteilung hat ein solches durch Molekülstoß angeregtes Licht? Es könnte etwa eine Verbreiterung zeigen durch die Nähe des anregenden Moleküls

[1]) F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922; H. Fränz und H. Kallmann, ebenda **34**, 924, 1925; H. Beutler und M. Polanyi, Naturwiss. **13**, 711, 1925; K. Ljalikov und A. Terenin, Naturwiss. **14**, 83, 1926.

während der Emission, oder durch einen Dopplereffekt, der eintritt, wenn das Molekül mehr Energie hat, als zur Anregung notwendig ist und diese in kinetischer Form auf das angeregte Atom überträgt.

In ihrer zitierten Notiz teilen Ljalikov und Terenin auf Grund von Beobachtungen mit einem Stufengitter mit, daß die D-Linien der Chemilumineszenz von Na mit J_2 sehr verbreitert und verwaschen sind, mehr als dem Dampfdruck und der Temperatur entspricht. Die D_1-Linie soll dabei merklich breiter sein als die D_2-Linie, was dem gewöhnlichen Verhalten widerspreche. Daraus wird geschlossen, daß die D-Linien von abnorm schnellen Atomen emittiert werden, die den Überschuß der Reaktions- über die Anregungsenergie als kinetische Energie mitführen [1]).

Theorie der angewendeten Methode.

Da wir es mit einer Lichtquelle von geringer Flächenhelligkeit (etwa 10^{-6} HK/mm^2) zu tun hatten (aus Gründen, die wir später besprechen werden, mußten wir die Na-Dampfdichte so weit als möglich herabsetzen), war es wenig aussichtsreich, eine interferometrische Zerlegung des Lichtes zu versuchen. Wir sind daher so vorgegangen, daß

---

[1]) Anm. b. d. Korr.: In ihrer inzwischen erschienenen ausführlichen Mitteilung (ZS. f. Phys. **40**, 107, 1926) geben Ljalikov und Terenin die mit dem Stufengitter gemessene Linienbreite zu ungefähr 0,5 Å an, während die thermische Dopplerbreite unter den Versuchsbedingungen nur 0,01 Å betragen und die Linie, die durch den Energieüberschuß abnorm beschleunigte Atome emittieren würden, höchstens eine Breite von 0,13 Å haben könne. Daß diese Breite nicht von Druckverbreiterung herrühre, glauben die Autoren durch einen Versuch gezeigt zu haben, bei dem unter denselben Druckverhältnissen die D-Linien durch elektrodenlose Entladung angeregt wurden, wobei das Jod durch Quecksilber von gleichem Druck ersetzt wurde, das mit dem Natrium keine Lumineszenz liefert; bei diesem Versuch seien die D-Linien augenfällig feiner geblieben. Die Autoren glauben demnach eine durch die Stoßtheorie nicht völlig erklärbare Verbreiterung gefunden zu haben, die vermutlich von einer spezifischen Einwirkung der Jodmoleküle herrühre.

Bei diesen Überlegungen wurde die verbreiternde Wirkung der Selbstabsorption des leuchtenden Na-Dampfes nicht berücksichtigt, die in der vorliegenden Arbeit näher erörtert werden wird (vgl. S. 596 ff.). Durch den Einfluß der Selbstabsorption läßt sich die gefundene Linienbreite von 0,5 Å unter den herrschenden Versuchsbedingungen leicht erklären, auch wenn die bei den Elementarakten emittierte Linie die normale thermische Dopplerverteilung hat. Eine Halbwertsbreite von 0,5 Å berechnet sich nämlich für die Emissionslinie einer bei 400° C gesättigten Schicht Na-Dampfes von 3 cm Dicke unter Annahme normaler Dopplerbreite. Da bei solchen Linienbreiten der Einfluß der Dämpfung den des Dopplereffektes überwiegt (s. Anhang S. 608), müßte man wohl überdies noch mit der Möglichkeit einer Druckverbreiterung rechnen, die bei den angewendeten Na- und I_2-Drucken sich schon stark bemerkbar machen müßte.

wir das Lumineszenzlicht auf seine Absorbierbarkeit in einer Na-Dampfschicht von variabler Dichte prüften; da man auf Grund theoretischer und experimenteller Arbeiten große Sicherheit darüber hat, wie die spektrale Verteilung in der Absorptionslinie einer solchen Na-Dampfschicht mit der Dampfdichte und Temperatur sich ändert, so kann man aus den gemessenen Absorptionen auf die Intensitätsverteilung des untersuchten Lichtes schließen.

Das Prinzipielle dieser Methode lassen die Fig. 1 und 2 erkennen. In Fig. 1 ist eine Kurvenschar angegeben, in der jede Kurve den Zu-

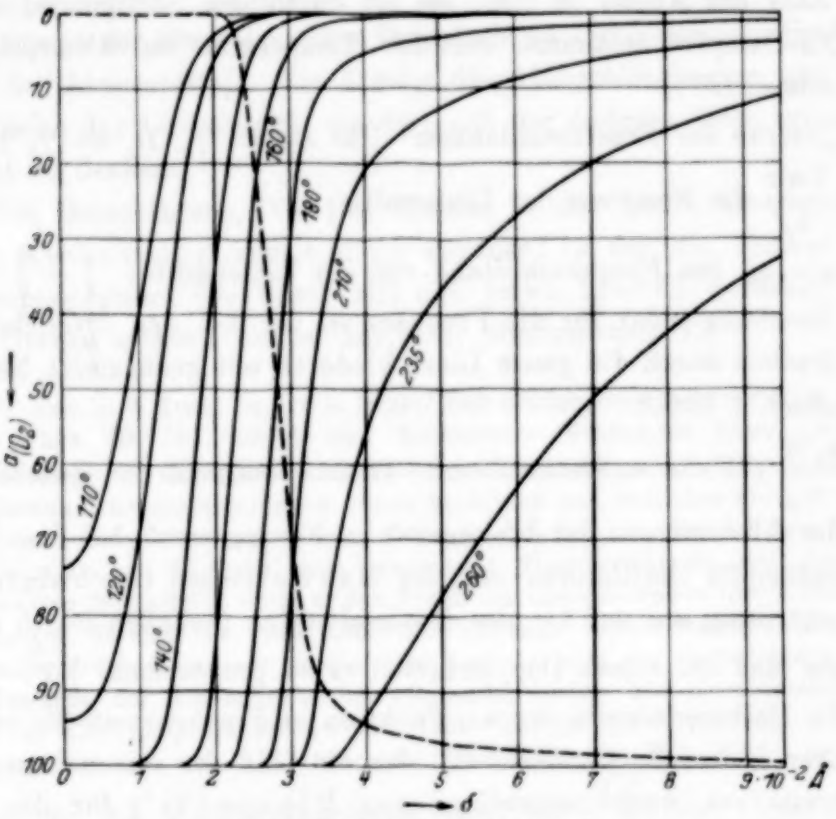


Fig. 1 (statt 180°: richtig 185° !).

sammenhang zwischen prozentischer Absorption (a) und Wellenlängenabstand von der Linienmitte ($\delta = \lambda - \lambda_0$) für eine bestimmte Temperatur und den ihr entsprechenden Sättigungsdruck angibt; und zwar sind die Kurven für eine 19,5 cm dicke Na-Dampfschicht berechnet, wie sie in dem verwendeten Absorptionsrohr gegeben ist.

Die Berechnung der Kurven erfolgte mit Hilfe der von W. Voigt aus der Dispersionstheorie abgeleiteten Formel für den Absorptionskoeffizienten ($n\varkappa$) eines Gases, in dem die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung herrscht und den Atomen eine Dämpfungskonstante (ν')

zukommt, die entweder von Lorentzscher Stoßdämpfung oder auch nur von der „natürlichen" Strahlungsdämpfung herrühren kann:

$$n\varkappa = \frac{\sqrt{\pi}\, e^2 N f}{m\, \omega_0\, b\, n} \int_0^\infty 2\, y\, e^{-y^2} \operatorname{arctang} \frac{b\, \nu'\, y}{\mu^2 + \left(\frac{\nu'}{2}\right)^2 - b^2\, y^2}\, dy = f(\mu).$$

Darin bedeutet:

e die Ladung des Elektrons;

m die Masse des Elektrons;

N die Zahl der Atome in ccm; sie ist durch den Sättigungsdruck des Na-Dampfes bestimmt, der der Temperatur im Absorptionsrohr entspricht [1]);

f die „Stärke der Ersatzoszillatoren" [für $D_2 = {}^2/_3$, $D_1 = {}^1/_3$ [2])];

$\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ die Frequenz der Linienmitte;

$\mu = \omega - \omega_0$ den Frequenzabstand von der Linienmitte;

n den Brechungsindex für die Frequenz ω, der bei den fraglichen Gasdrucken durch die ganze Linie hindurch mit genügender Näherung gleich 1 bleibt.

$b = \frac{\omega_0 W}{c}$ (W die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Gasatome) ist der Abstand von der Linienmitte im Frequenzmaß, bei dem für ungedämpfte Oszillatoren mit der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung $n\varkappa$ auf $1/e$ des Maximalwertes gesunken ist: b ist also ein Maß der reinen Dopplerbreite, es ist proportional $\sqrt{T}$.

ν' ist die Halbwertsbreite der $n\varkappa$-Funktion in Frequenzmaß für ruhende, aber gedämpfte Oszillatoren, also ein Maß der reinen Dämpfungsbreite; es wurde neuerdings von Minkowski [3]) für die beiden D-Linien durch Absorptionsmessungen zu $0{,}63 \cdot 10^8$ sec^{-1} bestimmt, einem Werte, der der klassischen Strahlungsdämpfung entspricht.

Die Integrationsvariable y endlich ist V/W (V die Geschwindigkeit der Gasatome, die von 0 bis ∞ variiert; W die wahrscheinlichste Geschwindigkeit).

---

[1]) Die Dampfdrucke wurden nach den Angaben von R. Ladenburg und R. Minkowski (ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921) und Rodebush und De Vries (Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2488, 1925) berechnet.

[2]) R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

[3]) ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

Formel 1 stellt also $n\varkappa$ als eine Funktion von μ dar, die nur bekannte Parameter enthält, also berechnet werden kann. Die Berechnung erfolgte durch graphische Integration, näheres darüber im Anhang (S. 608). Von den für verschiedene Frequenzabstände und verschiedene Sättigungstemperaturen ausgerechneten Absorptionskoeffizienten gelangt man zu den prozentischen Absorptionen, wie sie Fig. 1 für D_2 zeigt, mittels der Gleichung

$$a = 100\,(1 - I/I_0),$$

wo

$$I/I_0 = e^{-\frac{4\pi l}{\lambda_0} n\varkappa}$$

[l die Länge der absorbierenden Dampfschicht (19,5 cm); λ_0 die Wellenlänge der Linienmitte]. Fig. 1 zeigt die Absorptionskurven nur auf der einen Seite der Linienmitte, sie ist nach der anderen Seite symmetrisch ergänzt zu denken.

Die Berechtigung, Voigts Formel in der Weise anzuwenden, ist durch Minkowskis Arbeit (l. c.) gegeben, in der die Formel bis zu Sättigungsdrucken von etwa 0,01 mm (etwa 290° C) bestätigt wurde; diese Grenze wurde auch bei uns nicht überschritten [1]).

---

[1]) Anm. b. d. Korr: In der in letzter Zeit erschienenen Arbeit von B. Trumpy (ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926) sind interessante Messungen einer „Kopplungsverbreiterung" der Quecksilberlinie 2537 Å veröffentlicht, die von der gegenseitigen Beeinflussung der absorbierenden Atome herrühren und weit über die Lorentzsche Stoßverbreiterung hinausgehen soll. Trumpy hat bei konstanten hohen Fremdgasdrucken (10 bis 36 Atm.) eine wachsende Halbwertsbreite des Absorptionskoeffizienten festgestellt, wenn er den Druck des absorbierenden Quecksilberdampfes erhöhte (im Bereich von etwa 0,005 bis 0,07 mm). Durch Extrapolation auf den Quecksilberdruck 0 gewinnt er die reine Lorentzbreite des herrschenden Druckes; den Zuwachs der Linienbreite bei steigender Dichte der absorbierenden Atome deutet er als „Kopplungsbreite" und findet ihn in guter quantitativer Übereinstimmung mit der von J. Holtsmark (ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925) angegebenen Formel für die Kopplungshalbbreite: $2{,}63 \cdot 10^7 \frac{\sqrt{N}}{r^{3/2}\, 2\nu_0}\,\mathrm{sec}^{-1}$ (N Zahl der Resonatoren im Kubikzentimeter; r Atomradius; ν_0 Frequenz der Absorptionslinie). Wendet man die durch Trumpy experimentell gestützte Holtsmarksche Formel auf die Verhältnisse in unserem Absorptionsrohr an, so gelangt man zu folgenden Halbwertsbreiten:

Temperatur	N	2δ
150° C	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	0,018 Å
235	$1{,}5 \cdot 10^{13}$	0,18
287	$1{,}4 \cdot 10^{14}$	0,55

(r wurde dabei zu $3 \cdot 10^{-8}$ cm angesetzt; dieser Wert dürfte im Verhältnis zu dem aus den Trumpyschen Messungen resultierenden Wert $r_{Hg} < 2 \cdot 10^{-8}$ cm jedenfalls nicht zu klein und daher die berechneten Breiten nicht zu groß sein.) Die Anwendung der Voigtschen Formel wäre danach völlig illusorisch, und es

Fig. 2 zeigt eine Kurve, wie man sie aus einer Meßreihe gewinnt. Sie stellt die gemessenen Absorptionen (A) in Abhängigkeit von der Temperatur (t) des gesättigten Na-Dampfes im Absorptionsrohr dar. Jeder Absorptionswert läßt sich als Integral über die Wellenlängenskale folgendermaßen ausdrücken:

$$A(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\delta) \cdot a(\delta, t)\, d\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\delta)\, d\delta} = \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\delta) \cdot a(\delta, t)\, d\delta,$$

worin der Nenner die Gesamtintensität der Lumineszenz bedeutet, die natürlich (t) nicht enthält; die $a(\delta, t)$ sind aus der Kurvenschar der Fig. 1 bekannt. Die Funktion $\varepsilon(\delta)$ ist dann die gesuchte Intensitätsverteilung des untersuchten Lichtes. Die gemessene Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur stellt also ein System von Integralgleichungen für $\varepsilon(\delta)$ dar. Die Auflösung dieses Systems, die prinzipiell ausführbar ist, ergäbe die Intensitätsverteilungskurve.

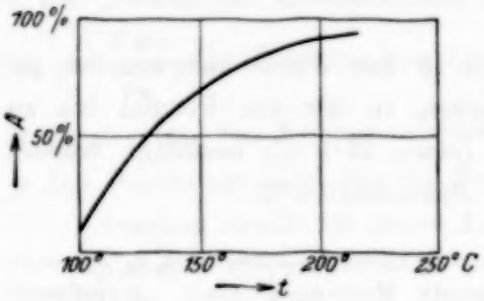


Fig. 2.

Gewisse Grundzüge der Lösung liegen nun aber auf der Hand. Fig. 1 lehrt, daß die Absorption mit steigender Temperatur vom mittleren Teil der Linie immer mehr nach außen vorschreitet. Bei dem

---

bedürfte zunächst einer Untersuchung, in welcher Weise sich die Kopplungsbreite mit Doppler- und Dämpfungsbreite kombiniert.

Es finden sich nun aber entscheidende Argumente gegen eine Übertragbarkeit der Trumpyschen Befunde bei hohen Fremdgasdrucken auf die Verhältnisse in reinen verdünnten Metalldämpfen. Minkowski (l. c.) hat gezeigt, daß von 0,1 Å Abstand von der Linienmitte an nach außen die Voigtsche Formel bis zu etwa 0,01 mm Druck (etwa 290° C) gilt. Zwar besagt das, wie Trumpy hervorhebt, noch nichts für kleinere Abstände von der Linienmitte, auf die es bei uns gerade ankommt; die Rechnung nach Holtsmark-Trumpy ergibt jedoch für 287° eine Kopplungsbreite von 0,55 Å, während die von Minkowski ausgemessene Linie dieser Temperatur etwa 0,5 Å breit war. Der Kopplungseffekt hätte also hier unbedingt die Übereinstimmung mit der dispersionstheoretischen Absorptionsformel verhindern müssen. Auch in der Emission wurden an der Resonanzstrahlung von Na und Hg Linienbreiten gemessen, die sich gut durch den Dopplereffekt erklären lassen, bei Metalldampfdrucken, bei denen nach Holtsmark-Trumpy eine 10- bis 100fache Kopplungsbreite zu erwarten wäre. Strutt [Proc. Roy. Soc. (A) **96**, 272, 1919] mißt interferometrisch die D-Linie

steilen Verlauf der Kurvenschar in der Nachbarschaft der Linienmitte wird geradezu bei jeder höheren Temperatur ein neuer Wellenlängenbezirk des untersuchten Lichtes von der Absorption ergriffen und aus der Linie ausgeschnitten. Wenn z. B. Fig. 2 50 Proz. Absorption bei einer Absorptionstemperatur von 130° C angibt, so lehrt ein Blick auf Fig. 1, daß sicher mehr als die Hälfte des untersuchten Lichtes innerhalb eines Wellenlängenabstandes von 0,025 Å (beiderseits der Linienmitte) gelegen sein muß.

Auf Grund solcher Betrachtungen kann man sich durch systematisches Probieren leicht über den ungefähren Verlauf der gesuchten Emissionskurve orientieren. Für die allgemeine Form dieser Kurve hat man natürlich auch theoretisch nur beschränkte Möglichkeiten. So haben wir bei der Suche nach der Verteilungskurve auch die Möglichkeit berücksichtigt, daß sie die Form hat, die dem normalen (thermisch erregten) Lichte einer Dampfschicht von der im Reaktionsrohr gegebenen Dichte, Dicke und Temperatur zukommt. Diese Möglichkeit hat sich, wie wir später noch ausführen werden, als weitgehend zutreffend erwiesen. In Fig. 1 ist daher punktiert eine Emissionskurve von der Form eingezeichnet, wie sie sich auf dieser Grundlage ergibt. Berechnet man mit Hilfe der Absorptionskurven in derselben Figur, wieviel von dieser Emissionskurve bei verschiedenen Temperaturen absorbiert wird, so ergibt sich die in Fig. 2 gezeichnete Kurve. Ein Vergleich dieser mit den gemessenen Absorptionen entscheidet darüber, ob die Emissionskurve richtig angenommen wurde.

---

der Oberflächenresonanz 0,017 Å breit (Dopplerbreite für 250°: 0,020 Å; „Kopplungsbreite“: 0,3 Å). Malinowski (Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914) mißt die Hg-Resonanzlinie $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ Å breit (Dopplerbreite $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Å, „Kopplungsbreite“ 0,08 Å). Endlich sprechen auch unsere eignen Messungen sehr gegen das Vorhandensein einer Kopplungsbreite der von Trumpy gefundenen Größenordnung. Betrachten wir z. B. die Messung bei 235° im Reaktionsrohr, 130° im Absorptionsrohr, die 50 Proz. Absorption ergab (s. Fig. 6). Die Emissionslinie (235°) hätte 0,18 Å Kopplungsbreite, 0,02 Å Dopplerbreite; die Absorptionslinie (130°) dagegen 0,008 Å Kopplungs- und 0,018 Å Dopplerbreite; d. h. die Emissionslinie müßte mindestens siebenmal so breit sein wie die Absorptionslinie (Berücksichtigung der Selbstabsorption würde dieses Verhältnis noch vergrößern). Dabei ist eine 50 proz. Absorption unmöglich.

Es erscheint danach nicht berechtigt, die Trumpyschen Ergebnisse auf die Linienbreiten in der Emission und Absorption reiner verdünnter Metalldämpfe zu übertragen; der Trumpysche Effekt scheint vielmehr eng an den hohen Fremdgasdruck geknüpft zu sein, was seine theoretische Deutung freilich erschweren dürfte.

Zu berücksichtigen ist noch die Dublettnatur der D-Linie. Die Absorptionskurven der beiden D-Linien verlaufen etwas verschieden wegen der Verschiedenheit der f-Werte für D_1 und D_2. Um dies bei der Berechnung der Emissionskurve richtig berücksichtigen zu können, müßte man das Intensitätsverhältnis der D-Linie im untersuchten Lumineszenzlicht kennen. Eine experimentelle Bestimmung dieser Größe ist in Angriff genommen. Einstweilen wurde den Rechnungen die Annahme zugrunde gelegt, daß das normale Intensitätsverhältnis 1 : 2 für $D_1 : D_2$ auch bei unserem Lumineszenzlicht herrscht[1]). Demgemäß wurde nicht die in Fig. 1 für D_2 gezeichnete Kurvenschar für die Rechnung verwandt, sondern eine andere, die auf der Grundlage berechnet war, daß $^1/_3$ des untersuchten Lichtes als D_1- und $^2/_3$ als D_2-Licht absorbiert werden. Die berechnete Emissionsverteilung stellt daher Durchschnittswerte für beide D-Linien dar. Mehr ist von unserer Methode natürlich nicht zu erwarten, die die D-Linien ungetrennt untersucht. Ist das Intensitätsverhältnis der D-Linien anders, als angenommen wurde, so kann die dadurch bewirkte Verschiebung der Emissionskurve doch niemals beträchtlich sein: Die Absorptionskurven für D_1 und D_2 liegen in dem in Frage kommenden Gebiet (etwa 0,015 bis 0,035 Å Abstand von der Linienmitte) höchstens um 0,0025 Å auseinander; nur innerhalb dieses Spielraumes ist also eine Verschiebung der berechneten Emissionskurve durch die Wirkung des Intensitätsverhältnisses $D_1 : D_2$ möglich.

Experimentelle Anordnung und Versuchsführung.

Die untersuchte Lumineszenz war die einer hochverdünnten Flamme von Na-Dampf mit $HgCl_2$-Dampf, Cl_2 oder J_2-Dampf. Die Hauptversuche wurden mit $HgCl_2$ ausgeführt, weil die Lumineszenz bei der Reaktion mit diesem Körper namentlich bei niedrigen Na-Dampfdichten, die theoretisch gerade wichtig sind, intensiver ist, als die Cl_2- und die J_2-Lumineszenz.

Das Reaktionsrohr war dasselbe, das der eine von uns gemeinsam mit St. v. Bogdandy[2]) zur Erzeugung hoher Lichtausbeuten und Licht-

[1]) Das ist, auch wenn das primär durch die Reaktion angeregte Licht dieses Intensitätsverhältnis hat, nur unter der doppelten Voraussetzung der Fall: a) Es gibt keine echte Selbstabsorption; alles primär angeregte Licht gelangt direkt oder durch Resonanz zur Ausstrahlung (vgl. S. 602). b) Die D_1-Linie regt in der Resonanz nur D_1 an, die D_2-Linie nur D_2. (Nach P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 2. Aufl., S. 23, dürfte dies bei den hier verwendeten Drucken noch annähernd erfüllt sein.)

[2]) Naturwiss. **14**, 164, 1926.

stärken bei der Chemilumineszenz hochverdünnter Flammen verwendet hat. Da über diese Arbeit eine ausführliche Mitteilung noch nicht vorliegt, sei die Anordnung hier des näheren beschrieben.

Das senkrecht stehende Rohr *R* (Fig. 3) aus Jenaer Geräteglas (Durchmesser 3 cm, Länge 60 cm) wird von I bis II durch Bewicklung mit Chromeisendraht (Durchmesser 0,6 mm, Windungsabstand etwa 5 mm) geheizt. Das untere geschlossene Ende, das mit Natrium beschickt wurde, befand sich in einem elektrischen Ofen O_1. Durch ein 2 mm weites, nach außen geöffnetes, nach innen geschlossenes Rohr konnte durch ein Loch im Ofen O_1 von unten her ein Thermoelement zur Temperaturmessung im Rohrinnern eingeführt werden. Der am oberen Ende befindliche Rohransatz *A* wurde nach dem Einfüllen des Natriums mit der Pumpleitung verbunden.

Den Hauptversuchen wurde die Reaktion von Natrium mit $HgCl_2$ zugrunde gelegt. Zur Einführung des $HgCl_2$-Dampfes diente das zentrisch im Rohr *R* mündende engere Rohr *r* (Durchmesser 6 mm). Das feste $HgCl_2$ befand sich hierbei im ringförmigen Behälter *B*, der durch ein später abgeschmolzenes Ansatzröhrchen gefüllt wurde. Den Behälter *B* umgibt der Ofen O_2, der zum Anheizen des $HgCl_2$ auf die erforderliche Temperatur (etwa 110 bis 150° C) dient.

Bei den Versuchen mit Cl_2 und J_2-Dampf wurden diese Stoffe aus entsprechend einfacheren, mit Hähnen versehenen Behältern dem zentrischen Rohr *r* zugeleitet.

Zur Vorbereitung des Versuches wurde das nach Vorreinigung eingeführte Natrium im Vakuum durch Anheizen des Ofens O_1 in das im übrigen zunächst kaltbleibende Rohr *R* destilliert. Der entstandene Natriumspiegel wird dann nach Wegnahme des Ofens O_1 und Kühlung des unteren Rohrendes durch Anheizen der Wicklung verflüchtigt. Dabei schlägt sich das Metall hauptsächlich am unteren Rohrende (zum kleineren Teil auch jenseits von II im oberen Rohrteile) nieder.

Der Versuch beginnt, indem der Ofen O_1 wieder angeheizt und auf die gewünschte Temperatur (etwa 220 bis 300°) eingestellt wird. Zugleich wird die Rohrwicklung gerade so hoch geheizt, daß ein Niederschlag von Natrium an der Wand vermieden wird. Nun strömt der Na-Dampf das Rohr entlang und schlägt sich erst jenseits von II im oberen Teil nieder. In diesen Dampfstrom wird der $HgCl_2$-Strom eingeführt, den man durch Anheizen des Ofens O_2 erzeugt. Indem man die eintretende $HgCl_2$-Menge stets geringer hält, als die ihr begegnende Na-Menge, erreicht man es, daß die Reaktionserscheinung konstant in der

Umgebung der Mündung des Rohres r brennt. Es leuchtet dabei (je nach den gewählten Drucken und Reaktionsteilnehmern) ein 5 bis 15 cm langer Abschnitt des Rohres, der zum größeren Teil unterhalb der Mündung von r gelegen ist. Der überschüssige Teil des Na-Dampfes (die Reaktion verbraucht etwa $^1/_3$ desselben) kondensiert jenseits von II.

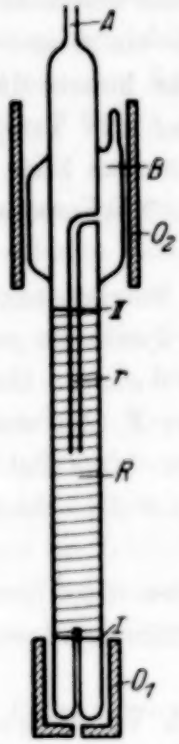


Fig. 3. R Reaktionsrohr, r Zuleitungsrohr, B Sublimatbehälter, O_1 u. O_2 elektrische Öfen, A Ansatz zur Pumpleitung. I bis II Heizwicklung.

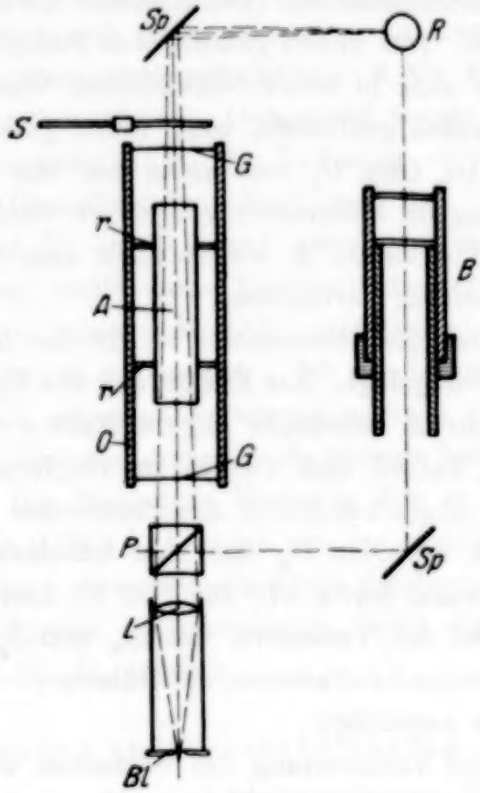


Fig. 4.
R Reaktionsrohr, B Balytrog, Sp Spiegel, S rotierender Sektor. A Absorptionsrohr, O elektrischer Ofen, r Asbestring, G Glimmerplatte, P Photometerwürfel, L Linse, Bl Blende.

Das entstehende NaCl (NaJ) schlägt sich in der Leuchtzone an der Wand nieder. Das bei der Reaktion mit $HgCl_2$ entstehende Hg wird von dem flüssigen Natrium im Ofen O_1 und dem Spiegel jenseits von II festgehalten. Die Leuchterscheinung kann man so stundenlang gleichmäßig an derselben Stelle erhalten; nur wird allmählich durch den sich bildenden Wandbeschlag von NaCl (NaJ) das austretende Licht geschwächt.

Die Anordnung zur Absorptionsmessung zeigt Fig. 4. In dem Lummer-Brodhunschen Kontrastphotometer P gelangen zwei Strahlenbündel zum Vergleich, deren eines das Na-Dampfrohr A durchläuft, während das andere durch einen Balytrog B mit einer grauen Farbstoff-

lösung tritt. Der Trog besteht aus zwei gegeneinander verschraubbaren, durch Leder gedichteten Messingrohren mit aufgekitteten Glasscheiben. An einer Millimeterskale mit Nonius wird bei der Messung die Schichtdicke der Graulösung abgelesen, die das Licht in gleichem Maße schwächt wie der Na-Dampf. Durch den rotierenden Sektor *S* wird mit der gleichen Lichtquelle bei kaltem Ofen *O* der Extinktionskoeffizient der Graulösung bestimmt. Das Absorptionsrohr *A* wurde von Schott u. Gen. aus Supraxglas hergestellt (Durchmesser 4 cm, Länge 19,5 cm), es hat angeschmolzene planparallele Endplatten; zwei Ansatzröhrchen dienten zum Evakuieren und Eindestillieren einiger Tropfen Natrium. Dazu wurde das Rohr unter Hochvakuum zwei Stunden auf 350° geheizt, ehe das mehrfach destillierte Natrium unter Verwerfung des Vorlaufs hineindestilliert wurde. Dann wurden an der Pumpe die Ansatzröhrchen abgeschmolzen.

Das Absorptionsrohr befindet sich in einem elektrischen Ofen *O* aus Messingrohr, das auf Glimmer isoliert zwei getrennte Heizwicklungen trägt, so daß das mittlere Drittel von Wicklung frei ist. Auch der Innenraum des Ofens ist durch die Asbestringe *r*, die das Absorptionsrohr tragen, in drei Kammern geteilt. Den Abschluß bilden zwei durch Messingringe gut gedichtete durchsichtige Glimmerplatten *G*. Durch die Heizung von den beiden Enden aus wird ein Beschlagen der Endplatten des Absorptionsrohres mit Natrium verhindert. Aus demselben Grunde erfolgte jede Abkühlung des Ofens mittels Durchblasen von Preßluft durch die mittlere Kammer. Die Temperatur wurde an einem kleinen Quecksilberthermometer von geringer Trägheit abgelesen, das gut gedichtet eingeführt war und mit seiner Kugel am mittleren Teil des Absorptionsrohres anlag.

Die am Hg-Thermometer abgelesene Temperatur wurde in einem besonderen Versuch mit einem Thermoelement geprüft, das um das Rohr gewickelt und mit Asbest nach außen abgedichtet war. Es zeigte sich, daß der mittlere Teil des Rohres an verschiedensten Punkten auf 1 bis 2° die gleiche Temperatur hatte.

Der Photometerwürfel *P* befindet sich in einem geschwärzten Kasten, er wird durch die 2 mm weite Blende *Bl* und die als Lupe wirkende Linse *L* betrachtet. Der Abstand zwischen Blende und Linse ist so gewählt, daß die Linse in der Pupillenebene des Auges ein Bild der Lichtquelle erzeugt [1]). Hierdurch erreicht man, daß nur aus einem

[1]) Dieses Prinzip ist von G. Gehlhoff und H. Schering (ZS. f. techn. Phys. **1**, 247, 1920) für einen anderen Zweck, die Photometrierung sehr weit entfernter Lichtquellen, angegeben.

kleinen Bezirk der Leuchterscheinung Licht ins Auge gelangt, und doch die Photometerfläche gleichmäßig beleuchtet ist. Die ganze Absorptionsmeßanordnung ist vertikal verschiebbar montiert, um verschiedene Stellen in dem senkrecht stehenden Reaktionsrohr beobachten zu können.

Zu Beginn der Versuche wurde bei kaltem Na-Absorptionsrohr die „Nullstellung" des Balytroges ermittelt, d. h. diejenige Schichtdicke der Graulösung, die die Reflexionsverluste an den Endplatten des Absorptionsrohres und den Glimmerplatten des Ofens kompensiert. Von dieser Nullstellung aus gerechnet, ergaben dann die Ablesungen bei geheiztem Absorptionsrohr direkt die Absorption der Na-Dampfschicht. Die Graulösung wurde öfters mit dem rotierenden Sektor *S* geeicht, ehe die Absorptionsmessungen bei allmählichem Anheizen des Ofens *O* begannen. Das Anheizen erfolgte so langsam, daß die am Thermometer abgelesene Temperatur wirklich einer gleichmäßigen Ofentemperatur und so einer definierten Sättigungstemperatur des Dampfes entsprach. Das war der Fall, wenn längeres Anhalten auf einer Temperatur keine Änderung der Absorption ergab. Nach jeder Meßreihe wurde der Ofen abgekühlt und die Nullstellung kontrolliert. Nach längerem Brennen der Lumineszenz zeigten sich dabei vielfach beträchtliche Änderungen des Nullwertes, die wohl darauf zurückzuführen sind, daß der Wandbeschlag sich ungleichmäßig ausbildete und die beiden Lichtbündel verschieden schwächte. Deswegen wurden späterhin nur einzelne Punkte der Absorptionskurve aufgenommen, und zwischendurch wurde die Reaktion unterbrochen, um den Wandbeschlag nach Möglichkeit hintanzuhalten. So kamen nur noch Wanderungen der Nullstellung um einige Zehntel Millimeter vor (0,1 mm Graulösung absorbierten 1 bis 2 Proz. *D*-Licht).

Die Unsicherheit der Einstellung betrug höchstens 0,1 bis 0,2 mm der Skale, sobald sorgfältig darauf justiert war, daß die beiden ins Auge gelangenden Lichtbündel aus der gleichen Höhe der Leuchtzone stammten. Die Einstellgenauigkeit wirkt sich auf kleine und große Absorptionswerte sehr verschieden aus wegen der Form der Absorptionsschichtdickenkurve. Eine Änderung der Schichtdicke von 0,2 mm ändert die Absorption bei Absorptionen

von	10	Proz.	. . . . .	um	4	Proz.
„	50	„	. . . . .	„	2	„
„	75	„	. . . . .	„	1	„

Versuchsergebnisse und Deutung.

A. Einfluß der Dichte des Natriumdampfes auf die Breite der emittierten Linie. In Fig. 6 und 7 (S. 599) sind einige unserer

Meßreihen dargestellt. Ehe wir auf die Form der einzelnen Meßkurven eingehen und die ihnen zugrunde liegenden Emissionskurven zu bestimmen suchen, wollen wir einen Grundzug der untersuchten Erscheinungen besprechen, auf den uns gleich die ersten Versuche hinwiesen und der an den Figuren besonders auffällt. Je höher die Temperatur und somit die Dichte des Na-Dampfes im Versuchsrohr gewählt wird, um so geringer wird die Absorbierbarkeit des Lichtes, die einer und derselben Temperatur im Absorptionsrohr entspricht, um so größer wird also seine spektrale Breite. Zum Beispiel fällt die Absorption bei Steigerung der Na-Temperatur von 230 auf 295° (für die gleiche Temperatur von 200° im Absorptionsrohr) von 92 auf 45 Proz.

Derselbe Effekt wird bei Beobachtung verschiedener Stellen der Leuchterscheinung (bei konstanter Temperatur im Absorptionsrohr) erkennbar, weil die Na-Dichte entlang der Leuchtzone von unten nach oben eine wesentliche Abnahme erleidet. Im Reaktionsrohr (Fig. 3) strömt das Natrium vom unteren Ende, wo es den Sättigungsdruck hat, zum oberen Ende, wo es sich jenseits von II niederschlägt und somit auf den Druck Null abfällt. Ein Teil des Stromes (ein Drittel bis ein Halb)[1]) wird in der Reaktionszone verzehrt. Berücksichtigt man, daß die Dichte des Na-Dampfes so gering ist (0,001 bis 0,01 mm), daß die Knudsenschen Gesetze für die thermische Molekularströmung Geltung haben, also der Druck in senkenfreien Rohrabschnitten linear abfällt, so ergibt sich etwa der in Fig. 5 gezeigte Druckverlauf, der für den Fall gilt, daß die Reaktion ein Halb des Natriumdampfstromes verzehrt. Da es hier nur auf den qualitativen Gesichtspunkt ankommt, gehen wir auf die Druckverteilung in der Reaktionszone (die in der Figur punktiert angedeutet ist) nicht ein.

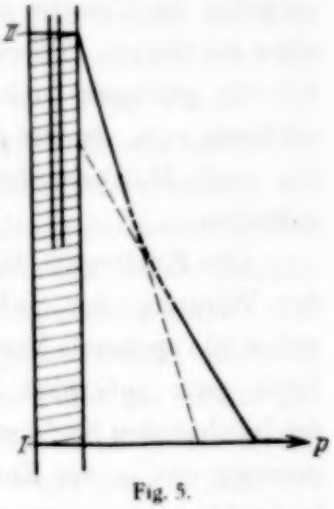


Fig. 5.

Es ist also wiederum als ein Effekt der verschiedenen Na-Drucke zu betrachten, wenn das aus dem oberen Teile der Reaktionszone kommende Licht stärker absorbierbar ist als das aus dem unteren Teile[2]). Ein Beispiel solcher Messungen gibt Tabelle 1 (a. f. S.).

---

[1]) Nach Versuchen des einen von uns mit St. v. Bogdandy und B. Josephy (noch unveröffentlicht).

[2]) Bei diesen Versuchen wurde die ganze Absorptionsmeßanordnung am Reaktionsrohr entlang senkrecht verschoben.

Endlich kann man die Absorbierbarkeit des Lichtes auch dadurch beeinflussen, daß man (bei festgehaltener Temperatur des flüssigen Natriums) die Stärke des zugesetzten Sublimatstromes variiert. Nimmt

Tabelle 1.
Versuchstemperatur 265°; Temperatur im Absorptionsrohr 171°.

Teil der Leuchtzone	Absorption
Unterer Teil	43 Proz.
Mittlerer „	69 „
Oberer „	78 „

man etwa eine Steigerung des Sublimatstromes vor, so fällt die Dichte des Na-Dampfes in der Reaktionszone ab, und das Licht wird dementsprechend stärker absorbierbar (vgl. Erklärungen zu Fig. 7).

B. Erklärung des Dichteeinflusses durch Selbstabsorption im leuchtenden Dampf. Wirkung der Reemission. Man könnte zunächst die Ursache dieser verbreiternden Wirkung der Dampfdichte in einer wirklichen „Druckverbreiterung“ suchen, die ja bei Na-Dampf schon bei sehr geringen Dichten eintritt[1]); sie kann jedoch bei uns noch nicht wirksam sein, da wir die 0,01-mm-Grenze nicht überschritten haben, bei der nach Minkowski (l. c.) die ersten Anzeichen einer Verbreiterung auftreten.

Die Erklärung des beobachteten Druckeinflusses liegt vielmehr in der Wirkung der Selbstabsorption in der leuchtenden Gasschicht, wobei die spektrale Verteilung der in den Elementarprozessen emittierten Linie ganz unberührt bleibt. Da die *D*-Linien auch Absorptionslinien des leuchtenden Na-Dampfes sind, könnte man das Spektrum der Elementarprozesse nur in der Emission einer unendlich dünnen leuchtenden Schicht beobachten; aus einer Schicht von endlicher Dicke gelangt nicht alles emittierte Licht nach außen, und zwar wird das Licht um so mehr geschwächt, je näher es der Linienmitte liegt. So ändert sich bei Veränderung der Schichtdicke oder der Dampfdichte die spektrale Verteilung des aus der Schicht austretenden Lichtes. Diese Änderung ist besonders leicht zu übersehen, wenn erstens das Emissionsspektrum der unendlich dünnen Schicht mit deren Absorptionsspektrum übereinstimmt und zweitens die Schicht in bezug auf die raumzeitliche Dichte der Emissions- und Absorptionsakte homogen ist. In diesem Falle ist nach einfachen Über-

[1]) G. R. Harrison und J. C. Slater, Phys. Rev. **26**, 176, 1926; J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925; L. Mensing, ebenda S. 611. (Vgl. die Anmerkung bei der Korrektur S. 587.)

legungen[1]) auch die spektrale Verteilung jeder endlich dicken Schicht in Emission und Absorption übereinstimmend. Ist insbesondere Emissions- und Absorptionsverteilung durch den der herrschenden Temperatur entsprechenden Dopplereffekt gegeben (z. B. thermische Erregung), so sind die Emissionskurven einer leuchtenden Schicht durch die Absorptionskurven gegeben, wie sie etwa in Fig. 1 für eine Schichtdicke von 19,5 cm dargestellt sind.

Auch wenn Emissions- und Absorptionsverteilung in unendlich dünner Schicht verschieden sind, läßt sich bei Annahme gleichmäßig dichter Emission und Absorption die Emissionskurve einer endlich dicken Schicht mit Hilfe der Absorptionskurven berechnen. Ist etwa die bei den Elementarprozessen emittierte Linie breiter als die Absorptionslinie, so ist die aus einer endlich dicken Schicht austretende Linie selbstumgekehrt.

Die Überlegungen gelten zunächst nur für den Fall, daß das absorbierte Licht wirklich ausgelöscht wird. Es fragt sich weiter, wie eine Wiederausstrahlung des absorbierten Lichtes als Resonanzlicht auf die Emissionsverteilung einer leuchtenden Schicht einwirken würde. Wir betrachten zunächst wiederum den einfachsten Fall, daß das primär emittierte Licht in unendlich dünner Schicht die gleiche Intensitätsverteilung hat wie die Absorptionslinie, und zwar die Dopplerverteilung der herrschenden Temperatur. Das reemittierte Licht hat dann in unendlich dünner Schicht dieselbe Dopplerverteilung. Wenn nun das Reemissionslicht ebenso wie das Primärlicht auch gleichmäßig dicht durch die ganze Schicht hindurch erzeugt wird, so hat sich an dem eben betrachteten Falle gar nichts geändert. Die Emissionsverteilung der Schicht ist dann noch immer durch die Form ihrer Absorptionskurve gegeben. Auch wenn alles primär erzeugte Licht durch fortgesetzte Reemissionen ohne Auslöschung schließlich vollständig aus dem Rohr austreten würde, so hätte das austretende Licht diese verbreiterte Linienform. Durch die Reemissionen wäre dann Licht, das ursprünglich in der Linienmitte emittiert wurde, zum großen Teile in Licht von größerem Abstand von der Linienmitte umgewandelt.

Ist nun eine gleichmäßige Dichte der Reemissionsakte durch die leuchtende Schicht hindurch überhaupt physikalisch möglich? Die Dichte der Reemissionen an jeder Stelle der leuchtenden Schicht ist offenbar ceteris paribus durch die dort herrschende Strahlungsdichte bestimmt. Die Strahlungsdichte ist nun offensichtlich an der Oberfläche geringer

[1]) Vgl. dazu etwa M. Born und R. Ladenburg, Phys. ZS. **12**, 198, 1911.

als im Innern des Rohres, da die oberflächlichen Schichten nur einseitig aus dem Rohrinnern bestrahlt werden, jedes Volumenelement im Rohrinnern dagegen allseitig. Demgemäß müßte man in der Oberflächenschicht ein spärlicheres Auftreten der Reemissionsprozesse erwarten als im Rohrinnern. Diese Verarmung der Oberflächenschicht an Reemissionsakten bedeutet für die Emissionskurve der leuchtenden Schicht eine Schwächung der Linienmitte (Selbstumkehr), da der Beitrag der Oberflächenschicht zu dem aus dem Rohr austretenden Lichte überwiegend in dem mittleren Teile der Linie liegt. Die Linienbreite des austretenden Lichtes dagegen wird so lange unbeeinflußt bleiben, als die oberflächliche Schicht der Inhomogenität in bezug auf den Emissionskoeffizienten dünn ist gegenüber der ganzen Schichtdicke.

Beobachtet man keine nennenswerte Selbstumkehr, so wird man umgekehrt zu dem Vorigen schließen können, daß einerseits die in den Elementarprozessen emittierte Linie nicht breiter ist als die Absorptionslinie des leuchtenden Dampfes in unendlich dünner Schicht, daß andererseits keine erhebliche Inhomogenität der Emissionsdichte vorliegt.

C. Die gemessenen Intensitätsverteilungen. Auf dem Boden der vorigen Überlegungen können wir nunmehr unsere Messungen näher besprechen.

Um der eigentlich interessierenden Emissionsverteilung der unendlich dünnen Schicht möglichst nahe zu kommen, ergab sich für die Versuchsführung das Bestreben, die Wirkung der Dampfdichte möglichst herabzusetzen. Die Hauptversuche wurden deshalb bei den tiefsten Temperaturen des Reaktionsrohres gemacht, die noch ausreichende Helligkeit ergaben, d. h. etwa bei 230° C. Aus demselben Grunde wurden diese Versuche mit $HgCl_2$ ausgeführt, da Cl_2 und J_2 bei geringen Dampfdichten wesentlich schwächere Flächenhelligkeiten ergaben.

Diese besonders oft wiederholten Messungen bei etwa 230° sind in Fig. 6 dargestellt. (Die hier gezeichneten Meßpunkte entstammen fünf Versuchen zwischen 225 und 235°.) Bei der Suche nach der Emissionskurve, die diese Messungen wiedergibt, gelangten wir bemerkenswerterweise zu einer der in Fig. 1 gezeichneten Absorptionskurven. Es ist die dort für 185° (und 19,5 cm Schichtdicke) berechnete Kurve. Reduziert man die Schichtdicke auf die im Reaktionsrohr vorhandene (2,4 cm) und erhöht entsprechend die Dampfdichte, so gelangt man unter Berücksichtigung der zur Versuchstemperatur gehörigen Dopplerbreite zu folgendem Ergebnis: Die Intensitätsverteilung des aus dem Rohre aus-

tretenden Lumineszenzlichtes bei einer Temperatur des verdampfenden Natriums von etwa 230° (Dampfdruck $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm) stimmt mit der Absorptionskurve einer gleich dicken Natriumdampfschicht von $3 \cdot 10^{-4}$ mm

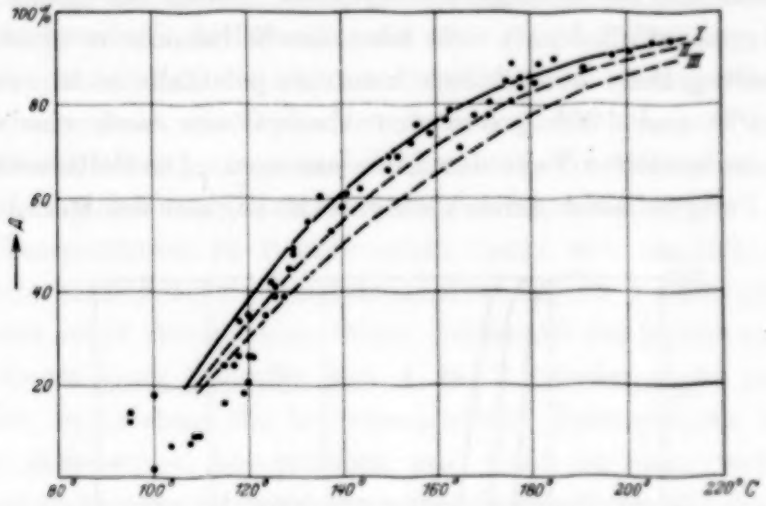


Fig. 6. Messungen bei etwa 230° Reaktionstemperatur. Kurve I berechnet aus der Emissionskurve I in Fig. 8 (9). Kurve II und III berechnet aus II und III in Fig. 9.

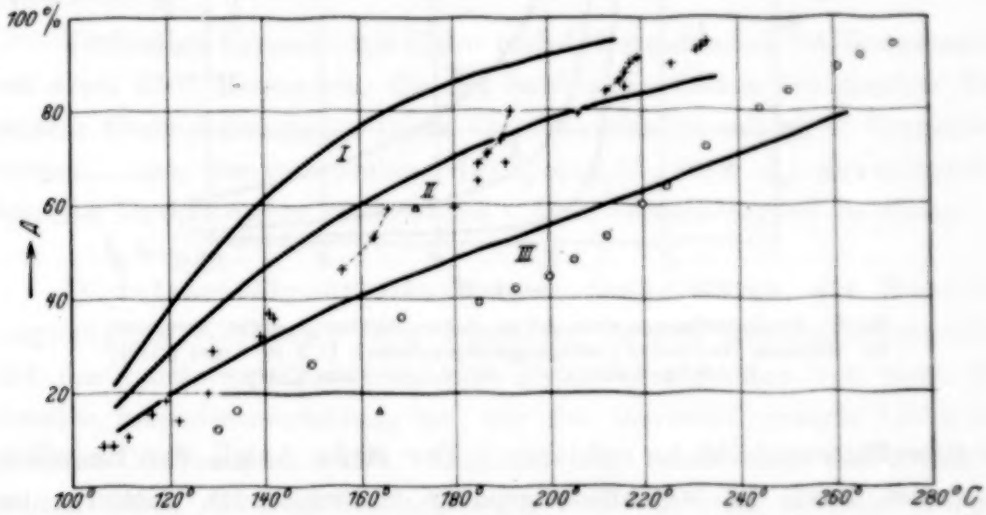


Fig. 7. +: 2 Meßreihen bei 265° Reaktionstemperatur; die durch punktierte Linien verbundenen Meßpunkte entsprechen mit steigender Absorptionstemperatur zunehmendem Sublimatstrom. ○△: Versuche bei 295°; die beiden Messungen △ entsprechen extremster Änderung des Sublimatzustromes. Kurve I, II und III berechnet aus den Emissionskurven I, II und III in Fig. 8.

Druck überein. Das Druckverhältnis 2 : 1 entspricht durchaus dem Druckabfall im Reaktionsrohr (Fig. 5, S. 595).

Die so gewonnene Emissionskurve ist in Fig. 8 (Kurve I) gezeichnet. Die durchgezogene Kurve I in Fig. 6 gibt die mit Hilfe der Kurvenschar in Fig. 1 (unter Berücksichtigung des S. 590 Gesagten) berechneten Absorbierbarkeiten eines solchen Lichtes. Die Meßpunkte sind durch diese

Kurve gut wiedergegeben, nur bei niedrigen Absorptionen scheinen sie im Mittel etwas abzuweichen, und zwar im Sinne einer Selbstumkehr der Linie. Die berechnete Kurve liegt jedoch auch hier noch innerhalb der Fehlergrenze, die für niedrige Absorptionen freilich bei unserer Methode besonders groß ist (S. 594!). So kann die Selbstumkehr nicht als ganz sichergestellt gelten; beträchtlich kann sie jedenfalls nicht sein, da die zwischen 100 und 120° gemessenen Absorptionen noch eine erhebliche Intensität im mittleren Teile der Linie anzeigen. Die Selbstumkehr wäre nach dem Vorigen leicht durch geringere Häufigkeit der Reemissionen in

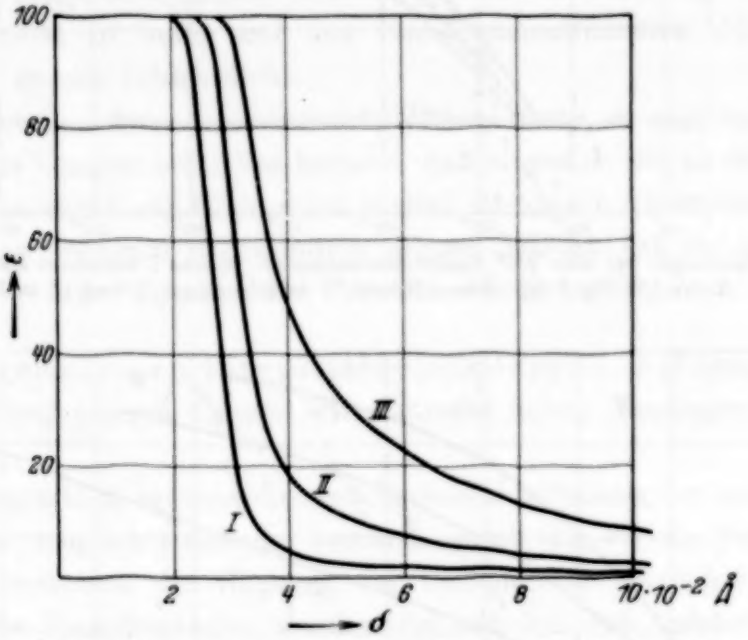


Fig. 8. Emissionskurven einer 2,4 cm dicken Na-Dampfschicht, berechnet für folgende Na-Drucke (Sättigungstemperaturen): I: $3 \cdot 10^{-4}$ mm (215°); II: $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm (250°); III: $6{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm (280°).

der Oberflächenschicht zu erklären. Der steile Abfall der Emissionskurve ist durch die wesentlich genauer zu messenden mittleren und großen Absorptionen bestimmt; die Halbwertsbreite der Linien von 0,055 Å ist somit auf wenige Tausendstel Å sichergestellt.

Die Kurven II und III in Fig. 8 sind in gleicher Weise berechnete Emissionskurven einer leuchtenden Na-Dampfschicht von 2,4 cm Dicke für einen Druck von $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm bzw. $6{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm (Sättigungstemperatur von 250 bzw. 280° C). Die berechneten Absorbierbarkeiten solchen Lichtes sind in den Kurven II und III in Fig. 7 dargestellt. Die Meßpunkte in ihrer Nähe entstammen Versuchen, bei denen der Sättigungsdruck des verdampfenden Natriums dem Druckgefälle im Rohr entsprechend

auch hier nahezu doppelt so groß war: $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm (265°) und $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mm (295°). Die Form der berechneten Kurven ist bei diesen Versuchen weit weniger gut durch die Meßpunkte wiedergegeben. Die Größenordnung der Verbreiterung bei wachsender Na-Dampfdichte stimmt aber vollkommen mit der überein, die man von der Wirkung der Selbstabsorption auf ein Licht normaler Dopplerbreite zu erwarten hat. Es wurde nicht versucht, die Linienform des bei diesen höheren Temperaturen beobachteten Lichtes genauer festzulegen, weil die Absorptionsmessungen hier weniger reproduzierbar waren, als die Versuche bei etwa 230°. Bei höheren Temperaturen im Reaktionsrohr macht sich nämlich der S. 596 geschilderte Einfluß der Sublimatstromstärke auf die Na-Dampfdichte und Linienbreite recht störend bemerkbar. Schwankt der Sublimatstrom, was bei der Dauer einer Meßreihe von 1 bis 2 Stunden nicht ganz zu vermeiden ist, so gehören die bei verschiedenen Temperaturen im Absorptionsrohr gemessenen Absorptionen gar nicht zu einer und derselben Emissionskurve. So ist wohl ein unregelmäßiger Verlauf der Meßkurve zu erklären, wie er in Fig. 6 an der Versuchsreihe von 295° zu erkennen ist [1]).

Vorläufige Versuche mit Chlor und Jod ergaben bei Na-Temperaturen von etwa 250° Messungen, die mit Sublimatversuchen bei gleicher Temperatur übereinstimmten. Diese Versuche wurden mit einer Einrichtung vorgenommen, die es erlaubte, $HgCl_2$ und Cl_2 (bzw. J_2) abwechselnd in dasselbe Reaktionsrohr einzuführen. Ihre Fortsetzung ist im Gange.

D. Intensitätsverteilung des primär durch die Reaktion angeregten Lichtes. Wir haben im vorigen Abschnitt festgestellt, daß das Lumineszenzlicht bei einer Versuchstemperatur von etwa 230° dieselbe Intensitätsverteilung hat, wie das thermisch erregte Licht einer gleichen Na-Dampfschicht [2]). Hieraus folgt aber noch nicht, daß das primär durch die Reaktion angeregte Licht dieselbe normale Dopplerverteilung hat wie thermisch erregte Na-Atome der Versuchstemperatur.

---

[1]) Bei den Hauptversuchen bei 230° trat diese Störung in viel geringerem Maße auf. Offenbar reichte hier die Na-Dampfdichte nur gerade aus, um ausreichende Helligkeit zu liefern. Verstärkung des Sublimatstromes, die zu vollständigem Verbrauch des Natriums führt, drückt dann die Lumineszenz von der Mündung des inneren Rohres weg. Schwächung des Sublimatstromes macht das Licht zu schwach zur Beobachtung. Daher wurde hier von selbst immer der gleiche Sublimatstrom eingestellt.

[2]) Dabei ist es belanglos, daß Na-Dampf bei der Versuchstemperatur kein Licht von merklicher Helligkeit emittiert.

Dieser Schluß wäre nur zwingend, wenn keine Reemission des selbstabsorbierten Lichtes stattfände. Daß das Reemissionslicht die normale Dopplerverteilung der herrschenden Temperatur hat, ist ja von vornherein zu erwarten. Je mehr Reemissionslicht in dem zur Beobachtung gelangenden Lichte enthalten ist, um so mehr könnte eine von der normalen abweichende Intensitätsverteilung des Primärlichtes durch die normale Verteilung des Reemissionslichtes übertönt sein.

Um also über das Primärlicht etwas aussagen zu können, müßte man zuerst feststellen, zu welchem Bruchteil es in dem beobachteten Lichte enthalten ist. Berechnen kann man nun mit Hilfe der Absorptionskurven bei Annahme irgend einer Intensitätsverteilung des Primärlichtes, welcher Bruchteil des Primärlichtes aus dem Rohr austritt. Gelangt auch der absorbierte Teil des Primärlichtes vollständig als Reemissionslicht nach außen, so hat man damit das Verhältnis von Primär- und Reemissionslicht in dem beobachteten Lichte. Da die Annahme vollständiger Reemission aus Gründen, die wir hier nicht näher ausführen können[1]), in hohem Maße zutreffend erscheint, wollen wir nur diese für unsere Frage nach dem Primärlicht ungünstigste Annahme betrachten. Man kann dann zu einer oberen Grenze für die Halbwertsbreite der primär emittierten Linie gelangen.

Diese Überlegung geht folgenden Weg. Nimmt man für das Licht der primär angeregten Emissionen eine spektrale Verteilung an, wie sie sich durch Hinzuaddieren einer gewissen Geschwindigkeit zur Maxwellverteilung ergibt[2]), so kann man einerseits berechnen, in welcher Intensitäts-

---

[1]) Nach Messungen der Lichtquantenausbeute des chemischen Umsatzes der Leuchtreaktion, ausgeführt von dem einen von uns mit St. v. Bogdandy und B. Josephy (noch unveröffentlicht).

[2]) Anm. b. d. Korr.: Diese Vorstellung bedarf übrigens deswegen einer Korrektur, weil sich nicht die Geschwindigkeiten, sondern die kinetischen Energien überlagern. Dabei zeigt sich folgendes: Die Maxwellsche Streuung der thermischen Geschwindigkeiten verliert sich um so mehr, je größer die sich überlagernde konstante Zusatzenergie ist. Man nähert sich dabei schnell dem Zustand, daß die Geschwindigkeit allein durch die Zusatzenergie bestimmt ist und die thermische Streuung verschwindet. Auf genauere Durchführung dieser Überlegung für unsere Verhältnisse konnte verzichtet werden; es ergab sich nämlich, daß bei Annahme einer konstanten Geschwindigkeit aller primär ausstrahlenden Atome die in der angegebenen Weise errechnete obere Grenze für die Breite des primär emittierten Lichtes sich nur wenig erhöht, so daß der im Text angegebene Wert 0,06 Å bestehen bleibt. Wenn nun auch die Kurven II und III der Fig. 9 nicht ganz der Wirklichkeit entsprechen können, so mögen sie in Verbindung mit Fig. 6 als Beispiel dafür dienen, wie sich geringe Änderungen der Emissionskurve bei unserer Meßmethode äußern.

verteilung dieses Primärlicht aus dem Rohr austritt (es ergibt sich dann als selbstumgekehrt), andererseits zu welchem Bruchteil es nach außen gelangt. Nimmt man das Reemissionslicht mit seiner normalen Dopplerverteilung im richtigen Verhältnis hinzu, so ergeben sich Emissionskurven der leuchtenden Schicht, wie sie in Fig. 9 gezeichnet sind. [Kurve I: normale Verteilung des Primärlichtes. Kurve II (bzw. III): Zusatz-

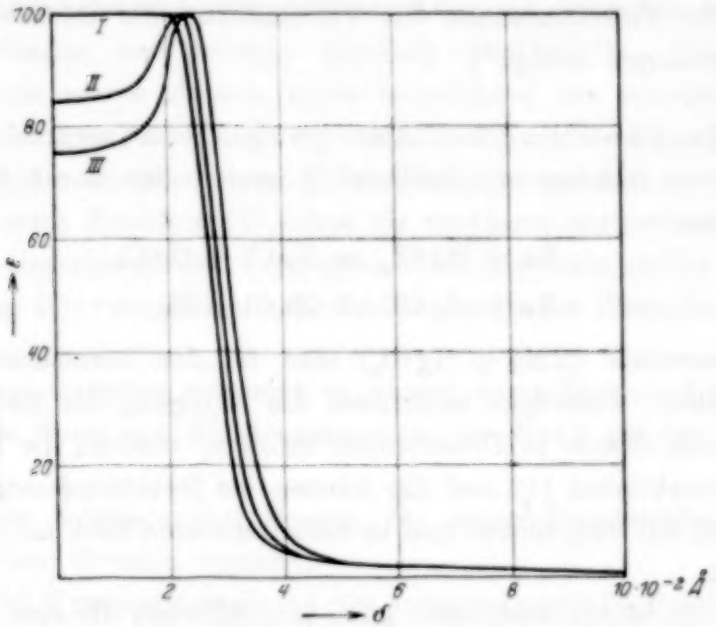


Fig. 9. Emissionskurven (2,4 cm Schichtdicke; $3 \cdot 10^{-4}$ mm Na-Druck). Halbwertsbreite des Primärlichtes aus unendlich dünner Schicht: I normale Dopplerbreite (0,020 Å); II dazu eine Zusatzbreite von 0,030 Å; III dazu eine Zusatzbreite von 0,040 Å.

geschwindigkeit vom 1,5- (bzw. 2-)fachen Betrag der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der herrschenden Temperatur. Das Primärlicht beträgt im Falle I: 0,5 Proz.; II: 12 Proz.; III: 22 Proz. des austretenden Lichtes.] Man kann nun die Absorbierbarkeiten von Licht solcher Verteilung berechnen und mit den Messungen vergleichen (Fig. 6). So ergibt sich, daß erst eine Halbwertsbreite des Primärlichtes in unendlich dünner Schicht von etwa 0,06 Å (also etwa gleich der gemessenen Halbwertsbreite des zur Beobachtung gelangenden Lichtes) eine über die Fehlergrenzen hinausgehende Verschiebung der Absorptionsmessungen bedingen müßte.

Die so festgelegte obere Grenze für die Halbwertsbreite des primär angeregten Lichtes entspricht einer kinetischen Energie der emittierenden Atome von etwa 6,4 kcal/Mol. Es ergibt sich dann, daß von der verfügbaren Reaktionsenergie über die 48,5 kcal Anregungsenergie hinaus

höchstens etwa 5 kcal als kinetische Energie, die einen Dopplereffekt hervorruft, übertragen werden kann.

Eine Diskussion dieses Ergebnisses in bezug auf die Energietönungen der Elementarreaktionen soll später erfolgen, in Verbindung mit dem entsprechenden Verhalten der Chlorreaktion, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Wir wollen nur noch vom Standpunkt unserer Untersuchung aus die Frage erörtern, auf welchem Wege, bzw. über welche Zwischenformen die Verwandlung der Reaktionsenergie in Anregungsenergie erfolgt [1]).

E. Mechanismus der Anregung. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion von Natrium mit Sublimat in zwei Stufen vor sich geht, nach dem Schema:

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl, \quad (1)$$

$$Na + HgCl = NaCl + Hg. \quad (2)$$

Denn Dreierstöße ($2\,Na + HgCl_2$) sind bei den herrschenden Drucken extrem selten. Deswegen kann auch die Anregung der Na-Atome nicht in merklicher Stärke in Dreierstößen erfolgen, sondern die Produkte der Elementarreaktionen (1) und (2) müssen die Reaktionsenergie in irgend einer Form mit sich führen und in einem erneuten Stoß auf ein Na-Atom übertragen.

Von den beiden Reaktionen kann jedenfalls nur die eine ein Na-Atom anregen, weil die insgesamt frei werdende Energie beider Reaktionen nur 78 kcal beträgt, die Anregung der *D*-Linie aber 48,5 kcal erfordert [2]). Es ist anzunehmen, daß die Reaktion (2) die Anregung bewirkt, und zwar kann es nur das NaCl-Molekül sein, das den Energieüberschuß auf das Na-Atom überträgt, da das Hg-Atom durch die höchstens verfügbaren 78 kcal nicht angeregt werden kann und nach dem Impulssatz nicht mehr als

$$78\,\frac{M_{NaCl}}{M_{Hg} + M_{NaCl}} = 78\,\frac{58{,}5}{206 + 58{,}5} = 17{,}3 \text{ kcal}$$

in Form von Translationsenergie aufnehmen kann.

Für das NaCl-Molekül sind vier verschiedene Energieformen denkbar, in denen es die frei gewordene Reaktionsenergie aufnehmen könnte:

---

[1]) Vgl. zu dieser Frage H. Fränz und H. Kallmann, ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925.

[2]) Die nähere Begründung des Reaktionsschemas und Berechnung der frei werdenden Energien findet sich bei H. Beutler und M. Polanyi, ZS. f. phys. Chem. 1927.

1. Translationsenergie, 2. Rotationsenergie, 3. Schwingungsenergie, 4. Elektronenanregungsenergie.

Die letztgenannte Möglichkeit erscheint aus folgenden Gründen sehr unwahrscheinlich:

a) Für die Anregung eines Elektrons in dem heteropolaren NaCl-Molekül dürfte im wesentlichen die Elektronenaffinität des Cl-Atoms maßgebend sein. Diese Größe ist mit großer Wahrscheinlichkeit in der langwelligen Grenze eines kontinuierlichen Absorptionsstreifens von NaCl-Dampf aufgefunden und betrüge demnach 86,6 kcal[1]). Die 78 kcal Reaktionsenergie wären danach nicht ausreichend zur Anregung eines Elektrons, selbst wenn sie ganz in der Reaktion (2) zur Verfügung ständen. Vermutlich ist die Energietönung dieser Elementarreaktion noch kleiner, da man wohl auch Reaktion (1) schon als exotherm anzunehmen hat.

b) Die Lebensdauer der angeregten NaCl-Moleküle müßte von der Größenordnung 10^{-4} sec sein, um die Lichtausbeute der Chemilumineszenz zu erklären.

Aus diesen Gründen erscheint es schwer vorstellbar, daß die Reaktionsenergie in Form von Elektronenenergie des NaCl auf das Na übertragen wird.

Es bleiben folgende drei Fragen, für deren Beantwortung unsere Versuche gewisse Grenzen ergeben:

1. Wieviel Translationsenergie des anregenden NaCl-Moleküls kann zur Anregung des Na-Atoms verwendet werden?

2. Wieviel Rotationsenergie des NaCl ist zur Anregung verfügbar?

3. Welcher Anteil der Anregungsenergie muß hiermit aus der Schwingungsenergie stammen?

Im folgenden bezieht sich der Index 1 auf das NaCl-Molekül, 2 auf das Na-Atom und 3 auf das Hg-Atom.

1. Die obere Grenze für die aus der Translationsenergie des anregenden NaCl-Moleküls stammende Anregungsenergie ist durch die gemessene obere Grenze von 0,06 Å für die Halbwertsbreite des primären Lumineszenzlichtes gegeben.

Ist $E_t = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$ die Translationsenergie des NaCl vor dem Anregungsstoß, so ist nach einem völlig unelastischen Stoß auf ein ruhendes Na-Atom die gemeinsame Geschwindigkeit von Atom und Molekül:

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2}.$$

[1]) E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925.

Die gemeinsame Translationsenergie ist:

$$\tfrac{1}{2}(m_1 + m_2)\left(v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 = E_t \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

Die verlorengegangene Translationsenergie, die also zur Anregung des Na-Atoms verfügbar ist, beträgt entsprechend: $E_t \frac{m_2}{m_1 + m_2}$. Von der verbliebenen gemeinsamen Translationsenergie besitzt das Na-Atom:

$$E_t \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}.$$

Dieser Energiewert kann nun aber, wie S. 605 ausgeführt, höchstens 5 kcal betragen, womit sich für die zur Anregung aus der Translationsenergie des NaCl verfügbare Energie als obere Grenze 7 kcal ergibt.

2. Zur Beantwortung der zweiten Frage ist zunächst zu berücksichtigen, daß bei der Reaktion Na + HgCl = NaCl + Hg nur ein beschränkter Anteil der (höchstens 78 kcal betragenden) Reaktionsenergie in Rotationsenergie des NaCl-Moleküls umgesetzt werden kann. Der Drehimpulssatz verlangt

$$J\dot{\varphi}_0 \leqq \mu_{13} v_{13} d \qquad (1)$$

(worin J das Trägheitsmoment und $\dot{\varphi}_0$ die Winkelgeschwindigkeit des NaCl bedeutet; v_{13} ist die Relativgeschwindigkeit zwischen NaCl und Hg nach dem Stoß; d der Bahnabstand von NaCl-Molekülen und Hg-Atomen; er wurde gleich dem Atomabstand im NaCl-Molekül zu $3 \cdot 10^{-8}$ cm angesetzt; auch zur Berechnung des Trägheitsmomentes wurde diese Größe benutzt; μ_{13} ist die Funktion: $\frac{m_1 m_3}{m_1 + m_3}$).

Der Energiesatz liefert für die Annahme, daß die 78 kcal Reaktionsenergie ganz in Reaktion (2) austreten, und zwar, soweit es der Impulssatz erlaubt, als Rotationsenergie E_r, im übrigen als Translationsenergie E_t:

$$\tfrac{1}{2} J \dot{\varphi}_0^2 + \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 + \tfrac{1}{2} m_3 v_3^2 = \tfrac{1}{2} J \dot{\varphi}_0^2 + \tfrac{1}{2} \mu_{13} v_{13}^2 = 78 \text{ kcal}, \qquad (2)$$

kombiniert mit (1):

$$\frac{1}{2J} \mu_{13}^2 v_{13}^2 d^2 + \tfrac{1}{2} \mu_{13} v_{13}^2 = 78 \text{ kcal},$$

woraus v_{13}^2 zu berechnen ist. Dann ergibt sich für die Rotationsenergie des NaCl und die Translationsenergie von NaCl und Hg:

$$E_r = \tfrac{1}{2} J \dot{\varphi}_0^2 = 60 \text{ kcal},$$
$$E_t = \tfrac{1}{2} \mu_{13} v_{13}^2 = 18 \text{ kcal}.$$

Für den anregenden Stoß eines NaCl, das diese 60 kcal Rotationsenergie besitzt, mit einem Na gilt bei zu vernachlässigender Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß folgender Drehimpulssatz:

$$J\dot{\varphi}_0 - J\dot{\varphi} = \mu_{12} v_{12} d,$$

worin $J\dot{\varphi}$ der dem NaCl verbleibende Drehimpuls und v_{12} die Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß ist. Die verbleibende Rotationsenergie berechnet sich demnach zu:

$$E_r' = \tfrac{1}{2} J\dot{\varphi}^2 = \tfrac{1}{2} J\dot{\varphi}_0\dot{\varphi} - \tfrac{1}{2}\mu_{12} v_{12} d\dot{\varphi}$$

$$= E_r \frac{\dot{\varphi}}{\dot{\varphi}_0} - \tfrac{1}{2}\mu_{12} v_{12} d\dot{\varphi}.$$

Führt man in diese Gleichungen die Beziehungen ein:

$$\dot{\varphi}_0 = \sqrt{\frac{2E_r}{J}} \quad \text{und} \quad \dot{\varphi} = \sqrt{\frac{2E_r'}{J}},$$

so ergibt sich:

$$\sqrt{E_r'} = \sqrt{E_r} - \frac{\mu_{12} v_{12} d}{\sqrt{2J}}. \tag{3}$$

Für $v_{12} = v_1 + v_2$ (die Relativgeschwindigkeit von NaCl und Na nach dem Stoß) ergibt nun, wie unter 1., die gemessene Halbwertsbreite die Einschränkung: $\frac{1}{2} m_2 v_2^2 \leqq 5$ kcal. Nach dem Impulssatz $m_1 v_1 = m_2 v_2$ ist:

$$v_{12} = v_2 \frac{m_1 + m_2}{m_1} = 1.4\, v_2 = 0{,}92$$

(falls man die Energien in Kalorien und die Massen in Molekulargewichten angibt). Damit berechnet sich E_r' aus (3) zu 24 kcal. Die zur Anregung verfügbare Energie E_a ist dann:

$$E_a = E_r - E_r' - \tfrac{1}{2}\mu_{12} v_{12}^2 = 29 \text{ kcal}.$$

Aus der Rotationsenergie sind mithin höchstens 29 kcal zur Anregung verfügbar.

3. Die Berücksichtigung der Möglichkeit gemeinsamer Übertragung von Translations- und Drehungsenergie ist im einzelnen schwer durchführbar, kann aber, wie man leicht sieht, an dem Ergebnis nichts ändern, daß die Anregungsenergie des Na-Atoms zum erheblichen Teile (mindestens $^2/_5$) aus der Schwingungsenergie des NaCl-Moleküls stammen muß.

Die untersuchte Chemilumineszenz des Na-Atoms ist also ein Licht, das im wesentlichen aus Schwingungs- und Rotationsenergie von NaCl stammt, und zwar mindestens zum dritten Teil aus der Schwingungs-

energie (abgesehen von der sehr unwahrscheinlichen Herkunft aus Elektronenenergie).

Der Umstand, daß dieses Licht höchstens eine Halbwertsbreite von 0,06 Å hat, beweist, daß das angeregte Na-Atom sich noch vor der Emission aus der Nachbarschaft des anregenden NaCl-Moleküls entfernt hat.

Vom Standpunkte mechanischer Analogien ist dieser Prozeß recht merkwürdig. Denn die Massen des anregenden Oszillators (NaCl) sind etwa 50000 mal größer, als die Masse des angeregten Oszillators (Elektron). Die Grundfrequenzen der beiden Oszillatoren verhalten sich etwa wie 20 zu 1, ihre klassisch berechneten natürlichen Lebensdauern wären einerseits 0,1 sec, andererseits $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ sec.

Anhang. Berechnung der Absorptionskoeffizienten.

Der Absorptionskoeffizient $n\varkappa$ wurde nach der Voigtschen Formel S. 586 für 10 μ-Werte im Bereich von 0 bis $3 \cdot 10^{10}$ (0 bis $5 \cdot 10^{-2}$ Å) auf graphischem Wege berechnet. In größerem Abstand von der Linienmitte wurde die von Minkowski (l. c.) angegebene Näherung

$$n\varkappa = \frac{\pi e^2 N f \nu'}{2 m \omega_0 \mu^2}\left(1 + \frac{3 b^2}{2 \mu^2}\right)$$

benutzt.

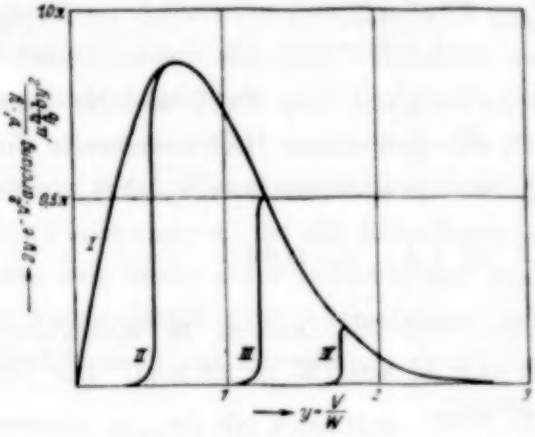


Fig. 10.

Kurve I: $\mu = 0$.
„ II: $\mu = 0{,}3 \cdot 10^{10}$ (0,0055 Å)
„ III: $\mu = 0{,}7 \cdot 10^{10}$ (0,013 Å) } 120° C
„ IV: $\mu = 1{,}0 \cdot 10^{10}$ (0,018 Å)

Die graphische Berechnung ist insofern nicht ganz ohne Interesse, als dabei der Absorptionskoeffizient additiv aus zwei Anteilen zusammengesetzt erscheint, die vom Dopplereffekt und von der Dämpfung getrennt herrühren. Dies zeigen die Fig. 10 und 11, die durch punktweise Berechnung der zu integrierenden Funktion gewonnen sind. Die Ausmessung der von diesen Kurven und der Abszissenachse begrenzten Flächen ergab die gesuchten Integrale. Kurve I, Fig. 10 zeigt den Verlauf der Funktion $2 y e^{-y^2}$, die von der Maxwellschen Verteilung herrührt. Diese Funktion ist zu multiplizieren mit arctang $\frac{b \nu' y}{\mu^2 - b^2 y^2}$ [das Glied $(\nu'/2)^2$ ist immer zu vernachlässigen]. Der arctang ist Null für $y^2 < \frac{\mu^2}{b^2}$. An der Stelle $y^2 = \frac{\mu^2}{b^2}$ springt er plötzlich an auf den Wert π, den er bei beliebig wachsendem y behält. Dieser kritische y-Wert wächst mit μ und wird mit μ gleichzeitig Null. Die Multiplikation beider Funktionen ergibt nun die weiteren Kurven. Fig. 1 zeigt, wie von der Maxwellkurve für wachsende μ-Werte immer größere Teile abgeschnitten werden. Das bedeutet physikalisch: In der Linienmitte ($\mu = 0$) können Atome aller Geschwindigkeiten zur Absorption beitragen,

sobald sie nämlich die Geschwindigkeitskomponente Null in Richtung des einfallenden Lichtes haben. Außerhalb der Linienmitte dagegen gibt es für jeden Frequenzabstand einen kritischen Geschwindigkeitswert, den die Atome mindestens haben müssen, um diese Frequenz absorbieren zu können; er ist einfach durch die Dopplerbeziehung gegeben:

$$V = \frac{\mu c}{\omega_0} = \frac{\mu}{b} W.$$

Atome mit größerer Geschwindigkeit können dieselbe Frequenz absorbieren, sobald sie nur die kritische Geschwindigkeit als Komponente in der Lichtrichtung besitzen. In diesem Bereich der Linie ist der Dopplereffekt allein wirksam. Bei

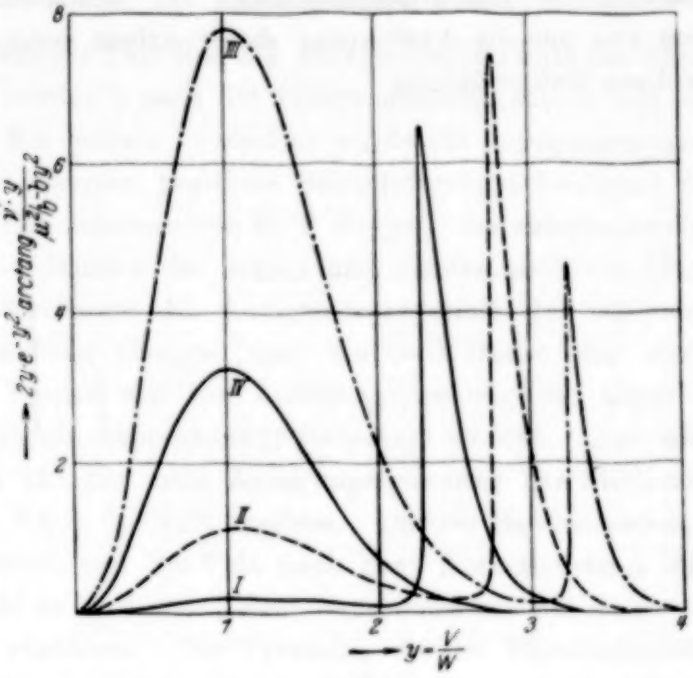


Fig. 11.

Kurve I: $\mu = 1{,}4 \cdot 10^{10}$ (0,026 Å)
„ II: $\mu = 1{,}7 \cdot 10^{10}$ (0,031 Å)
„ III: $\mu = 2{,}0 \cdot 10^{10}$ (0,037 Å)
„ IV: $\mu = 3{,}0 \cdot 10^{10}$ (0,055 Å)
} 185° C

Einheit der Ordinate.
Kurve I: $1 \cdot 10^{-2}$
„ II: $1 \cdot 10^{-3}$
„ III: $1 \cdot 10^{-4}$
„ IV: $1 \cdot 10^{-5}$

größerem μ bleibt es nicht bei dem „Abschneiden" der kleineren Geschwindigkeiten. Die Kurven I bis III in Fig. 11 zeigen in vergrößertem Ordinatenmaßstab, daß jetzt die Multiplikation der beiden Funktionen auch für $y < \frac{\mu}{b}$ Ordinaten ergibt, die vergleichbar werden mit denen für größere y. Der Anteil dieser langsameren Atome an der Absorption ist durch die Dämpfung verursacht. Bei noch größeren μ endlich verschwindet sogar der Anteil des Dopplereffektes gegenüber der Dämpfungsabsorption (Kurve IV, Fig. 11). In Fig. 1, S. 585, sind die Gebiete, in denen Dämpfung bzw. Dopplereffekt vorherrscht, deutlich durch die verschiedene Steilheit der Absorptionskurven zu unterscheiden.

Zur Berechnung der Integrale ist noch ein Punkt zu bemerken. Das Integral enthält außer μ noch einen zweiten veränderlichen Parameter, die Temperatur, da b proportional $\sqrt{T}$ ist. Die für eine Temperatur berechneten Integrale konnten

aber leicht auf andere Temperaturen übertragen werden: Beim Übergang zur anderen Temperatur wurde nämlich μ so korrigiert, daß der kritische Wert $y = \frac{\mu}{b}$ derselbe blieb. Der Doppleranteil des Absorptionskoeffizienten konnte dann unverändert übernommen werden, während der Dämpfungsanteil noch proportional $1 : b$ zu korrigieren war, wie eine einfache Überlegung zeigt.

Herrn Prof. Dr. R. Ladenburg sind wir für manche wertvollen Hinweise zu Dank verpflichtet.

Dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, der einem von uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat, danken wir für diese Unterstützung.

Die Absorptionsbanden des Stickstoffs.

Von **H. Sponer** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Dezember 1926.)

Es wurde das Absorptionsspektrum des Stickstoffs untersucht und dabei festgestellt, daß das von Lyman, Birge und Hopfield im N_2 gefundene Bandensystem, welches wegen der Übereinstimmung der entsprechenden Schwingungsfrequenzdifferenzen von mir dem NO zugeordnet wurde, dem Stickstoff angehört. Hingegen konnte das Absorptionssystem, das an die bekannten Stickstoffbanden anschließen soll, nicht gefunden werden.

Vor einiger Zeit sind die Anregungspotentiale des Stickstoffmoleküls bestimmt worden[1]) nach der Elektronenstoßmethode mit optischer Beobachtung. Bei meinen Versuchen wurde die Anregungsspannung der 0–0-Bande der zweiten positiven Stickstoffgruppe bestimmt und daraus mit Hilfe des Termschemas von R. T. Birge[2]) die entsprechenden Spannungen für die 0–0-Banden der ersten und vierten positiven Gruppe errechnet. Kneser bestimmte die Anregungspotentiale der stärksten Banden der ersten positiven Gruppe und die 0–0-Bande der zweiten positiven Gruppe. Ferner war die Anregungspannung der negativen Banden in beiden Arbeiten experimentell festgelegt worden. Aus diesen Versuchen hatte sich für die erste Anregungsspannung des Stickstoffmoleküls der Wert von $8{,}0 \pm 0{,}3$ Volt ergeben. Da das Bandensystem, das von dem Energieniveau von 8,0 Volt nach dem Normalzustand führt, unbekannt war, wurde es in dieser Arbeit unternommen, die Absorption des Stickstoffs zu studieren. Die Versuche, die im Physikalischen Institut der Universität von Kalifornien, Berkeley, ausgeführt worden sind, konnten leider wegen des auf eine bestimmte Zeit beschränkten Aufenthalts nicht zum endgültigen Abschluß gebracht werden, doch möchte ich trotzdem über die vorliegenden Beobachtungen berichten.

Bisher liegt auf diesem Gebiet nur eine Arbeit von S. W. Leifson[3]) vor, der neben anderen Gasen auch N_2 auf seine Absorption hin untersucht hat, allerdings mit negativem Erfolg. Da er ein Absorptionsgefäß von nur 5 mm Tiefe verwandt hat, schien es angemessen, seinen Versuch zu wiederholen mit einem längeren Absorptionsgefäß. Verwandt wurde ein 10 cm langes Glasgefäß. Die gesamte Glasapparatur war aus Pyrexglas geblasen. Als Lichtquelle diente wie bei Leifson das kontinuier-

[1]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925; H. Kneser, Ann. d. Phys. **79**, 597, 1926.

[2]) R. T. Birge, Phys. Rev. **23**, 294 (A), 1924.

[3]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

liche Spektrum des Wasserstoffs, das unter geeigneten Bedingungen — große Stromdichte, Drucke von der Größenordnung 0,1 bis 1 mm — sehr lichtstark zu erhalten ist. Wegen Einzelheiten sei auf die genannte Leifsonsche Arbeit verwiesen. Der Stickstoff wurde aus NaN_3 (Natriumazid) durch Erhitzen im Hochvakuum hergestellt. Der verwandte Spektrograph war ein Vakuumgitterspektrograph mit einem Gitter von 1 m Krümmungsradius, das von Hilger, London, geliefert worden war. Der Spektrograph war nach Angaben von Herrn Hopfield in der Werkstatt des Instituts von Herrn Stamper angefertigt worden. Seiner ausgezeichneten Arbeit hatte ich es großenteils zu verdanken, daß ich niemals mit Dichtungsschwierigkeiten zu tun gehabt habe. Die Filme wurden nach dem von Hopfield modifizierten Schumann-Rezept hergestellt[1]). Die Stickstoffdrucke im Absorptionsgefäß, das an den Enden mit Flußspatfenstern versehen war, wurden zwischen 100 und 800 mm variiert. Mit dieser Anordnung waren 5- bis 7stündige Belichtungen erforderlich. Das Resultat dieser Versuche war ein negatives, d. h. die Aufnahmen, die bei Hochvakuum im Absorptionsgefäß gemacht waren, unterschieden sich durch nichts von jenen, bei denen das Licht durch Stickstoff bis zu 800 mm hindurchgegangen war. Der Grund konnte darin gesucht werden, daß die Absorption so schwach ist, daß eine Schichtdicke von 10 cm bei 800 mm Druck noch nicht genügt, oder aber daß die Lichtquelle nicht ausreichend ist. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum ergibt nämlich ein wirklich kräftiges Kontinuum nur bis etwa 1620 Å. Von da ab überlagert das Viellinienspektrum den Hintergrund, und es ist nicht zu sagen, wie stark das Kontinuum in dieser Gegend ist. Unter den verwandten experimentellen Bedingungen kann man die einzelnen Linien des Viellinienspektrums ziemlich verbreitert bekommen, und so war zu hoffen, daß die Banden einige Linien überdeckten. Nach dem negativen Ausfall der Versuche wurde zuerst der gesamte Spektrograph mit N_2 von 80 mm gefüllt und 10 Stunden belichtet. Die Aufnahme zeigte, daß die Verunreinigung durch O_2, der von den Metallwänden abgegeben wird, so merklich ist, daß die Sauerstoffabsorption alles andere überdeckt. Wollte man also den gesamten Spektrographen mit Gas füllen, so mußte entweder eine Lichtquelle verwandt werden, die eine kurze Belichtungszeit gestattet, oder es mußte mit strömendem Gas gearbeitet werden. Da die Brauchbarkeit des kontinuierlichen H_2-Viellinienspektrums für diese Versuche überhaupt sehr zweifelhaft geworden war, wurde der erste Weg beschritten.

[1]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **20**, 573, 1922.

Lyman hat beschrieben[1]), daß man bei Entladung einer starken Kapazität (0,5 μF) durch ein Entladungsrohr mit einer Kapillare ein kontinuierliches Spektrum erhält, das sich bis ins äußerste Ultraviolett (900 Å) erstreckt. Dabei ist es gleichgültig, ob das Rohr mit He, H oder einem anderen Gase gefüllt ist. Diese Lymansche Lichtquelle wurde nun in dem vorliegenden Falle verwandt. Da die experimentellen Bedingungen (elektrische Anschlüsse an die Hochspannung usw.) in seinem Zimmer günstig lagen und wegen der Kürze der Zeit an meiner eigenen Apparatur nicht mehr angebracht werden konnten, stellte mir freundlicherweise Herr Hopfield seine Apparatur zur Verfügung. Der benutzte Vakuumspektrograph ist von ihm früher beschrieben worden[2]). Das Gitter, das ausgezeichnet ist, hat 0,5 m Krümmungsradius und ist von Herrn R. W. Wood geritzt worden. Als Absorptionsgefäß diente der ganze Vakuumspektrograph, der von dem Entladungsrohr nur durch den Spalt getrennt war. Beide Teile, Spektrograph und Entladungsrohr, wurden durch zwei getrennte Pumpensysteme evakuiert. Auf diese Weise wurde ein beträchtlicher Druckunterschied zwischen Spektrograph und Entladungsrohr aufrechterhalten.

Der erste Film, der mit freundlicher Unterstützung von Herrn Hopfield gewonnen wurde, enthielt fünf bei verschiedenen Drucken gemachte Aufnahmen. Leider wurde er mir durch ein im Laboratorium vorgekommenes Versehen vor der Ausmessung zerstört. Der zweite Film enthält eine bei 100 mm Druck hergestellte Aufnahme und ist in Fig. 1 abgebildet. Auf dem Film sind zwei verschiedene Bandensysteme zu erkennen, eins bei 1544 Å und das andere bei 1450 Å beginnend und sich nach kurzen Wellenlängen erstreckend. Die Wellenlängen des ersten Systems sind in der folgenden Tabelle zusammen mit den Quantenbezeichnungen enthalten:

Tabelle 1.

λ	ν	Differenz in ν	Quantenbezeichnung (Absorption)
1544,2	64 757		0—0
		1493	
1509,4	66 251		0—1
		1447	
1477,2	67 698		0—2
		1403	
1447,2	69 101		0—3
		1375	
1418,9	70 476		0—4
		1345	
1392,3	71 821		0—5
		1313	
1367,4	73 134		0—6

Da die 0–0-Bande des neuen Absorptionsbandensystems nach den Elektronenstoßmessungen bei etwa 65 000 cm^{-1} zu erwarten war, und die

[1]) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **60**, 1, 1924; Nature **118**, 156, 1926.
[2]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **20**, 575, 1922.

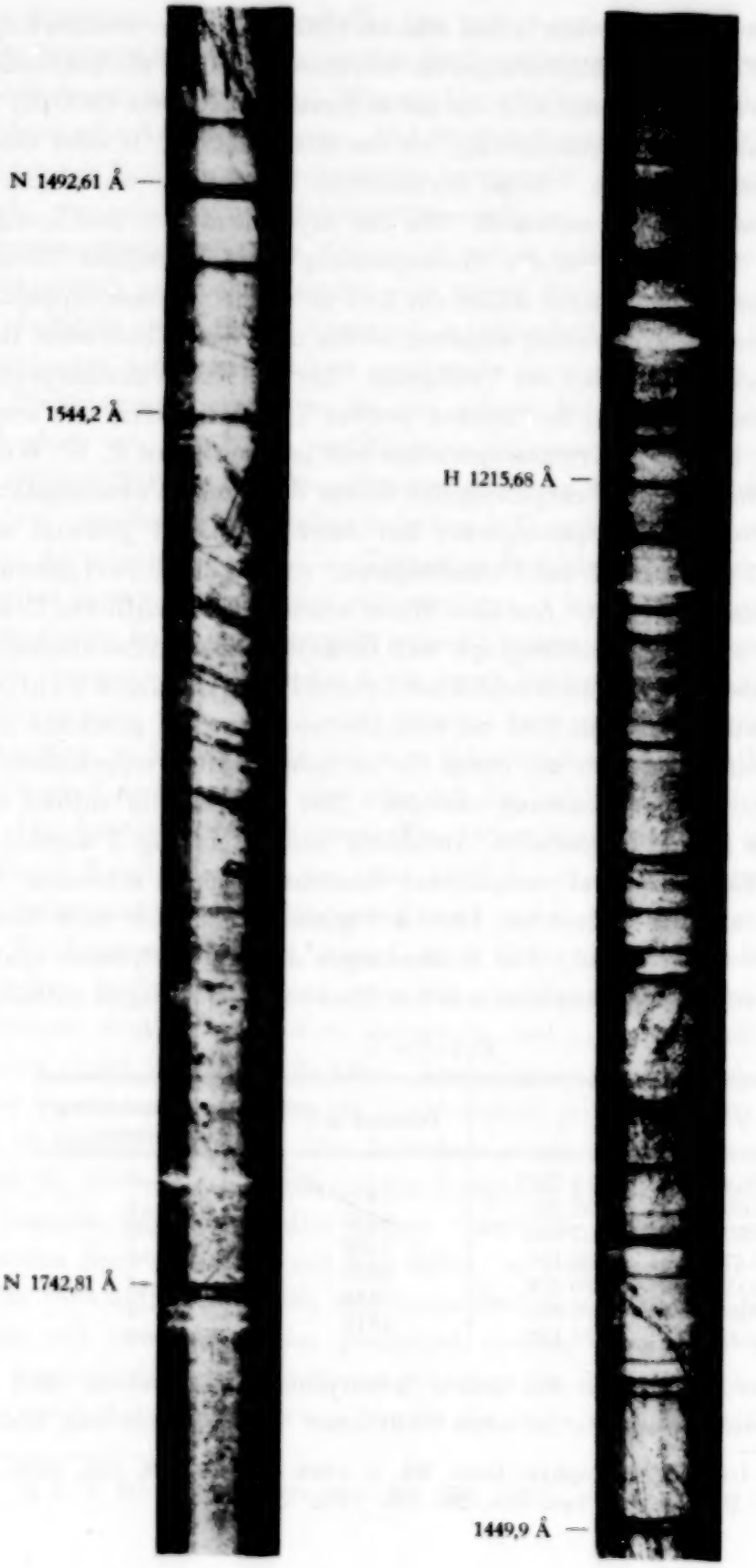


Fig. 1.

Frequenzdifferenzen des Anfangszustandes (Absorption) der ersten positiven Stickstoffgruppe, die mit den obigen übereinstimmen sollten, folgende sind: 1487,1, 1459,6, 1432,3, 1405,0, 1376,7, 1349,2, 1321,2, so wurde zuerst geschlossen, daß das obige Bandensystem den gesuchten Absorptionsbanden entspricht. Diese Auffassung ist in einer vorläufigen Note ausgesprochen worden[1]). Die Versuche konnte ich infolge meiner Abreise leider nicht fortsetzen. Durch briefliche Mitteilung habe ich jetzt erfahren, daß Herr Hopfield die Aufnahmen, die auf dem zerstörten Film waren, reproduziert hat, wobei er zu noch tieferen Stickstoffdrucken als ich gegangen ist. Aus der studierten Druckabhängigkeit hat sich ergeben, daß die obigen Banden nicht dem Stickstoff angehören können, sondern von einer Verunreinigung im Entladungsrohr stammen müssen. Sie haben sich als zur sogenannten vierten positiven Gruppe des Kohlenstoffs gehörig erwiesen, d. h. sie gehören dem CO-Molekül an, wie von Herrn Birge und Herrn Hopfield festgestellt wurde und berichtet werden wird[2]). Damit ist zugleich festgestellt, daß das gesuchte Absorptionsbandensystem, das an die bekannten und oben erwähnten N_2-Banden anschließen soll, auf den Aufnahmen nicht vorhanden ist. Auf die möglichen Gründe hierfür wird später eingegangen werden.

Wir wenden uns nun dem zweiten Bandensystem zu, das in Fig. 1 zu sehen ist. Tabelle 2 enthält die Wellenlängen, Frequenzen, Frequenzdifferenzen und Quantenbezeichnungen dieses Absorptionssystems.

Tabelle 2.

λ	ν	Differenz in ν	Qantenbezeichnung
1449,9	68 970		
		1663	0—0
1415,8	70 633	1642	0—1
1383,6	72 276	1613	0—2
1353,4	73 889	1580	0—3
1325,0	75 469	1559	0—4
1298,2	77 028	1528	0—5
1273,0	78 556	1497	0—6
1249,2	80 054	1475	0—7
1226,6	81 529		0—8

Für die Berechnung der Tabellen 1 und 2 wurden dabei als Standards folgende Linien verwandt: H 1215,68, N 1492,61 und N 1742,81. Ein Vergleich des obigen, bei 1450 Å beginnenden Bandensystems mit den bisher bekannten Banden zeigt nun überraschenderweise, daß die Wellen-

[1]) H. Sponer, Nature **118**, 696, 1926.

[2]) Siehe die vorläufige Mitteilung in den Abstracts der Am. Phys. Soc. Dec. Meeting 1926.

längen sehr nahe mit denjenigen übereinstimmen, die den entsprechenden Banden in dem von Birge und Hopfield[1]) im N_2 gefundenen Emissionssystem zukommen. Die ersten Banden dieses Systems hatte Lyman gefunden[2]). Dieses System glaubte ich dem Termschema des NO-Moleküls zuordnen zu sollen[3]), da die Frequenzdifferenzen seines Anfangszustandes (Absorption) mit den Frequenzdifferenzen des Endzustandes der sogenannten dritten positiven Stickstoffgruppe — Absorptionsbandensystem des NO — innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmten. Wenn diese Banden jetzt in Absorption im Stickstoff auftreten, so können sie kein Emissionssystem des Stickoxyds sein. In einer gleichzeitig im Physical Review erscheinenden, gemeinsam mit Herrn Hopfield ausgeführten Arbeit über das Bandenspektrum des NO sind die Absorptionsbanden der dritten positiven Gruppe noch einmal sorgfältig nachgemessen und die Frequenzdifferenzen mit denen des Birge-Hopfieldsystems verglichen worden. Doch erst die Absorptionsversuche im Stickstoff entscheiden die Frage in dem Sinne, daß dieses System offenbar dem Stickstoff und nicht dem Stickoxyd zuzuschreiben ist. Wir haben hier und auch bei dem zuerst besprochenen Absorptionssystem (das bei 1544 Å beginnt und erst zu N_2 gehörig vermutet wurde und zu CO gehörig sich herausgestellt hat) ganz ähnliche Schwierigkeiten, wie sie bei der Entscheidung der Frage vorgelegen haben, ob die Cyanbanden dem Stickstoff oder dem Cyan angehören. Es steht eben leider die Genauigkeit der Bandenmessungen in der Regel hinter der der Linienmessungen zurück, solange man nur Kanten und keine Nullinien der Banden messen kann, und solange die Feinstruktur nicht genau untersucht ist.

Gehört das fragliche Absorptionssystem jetzt dem Stickstoff an, so ist damit, da es als Emissionssystem von Birge und Hopfield gemessen und geordnet wurde, auch das Schwingungsquantum des Normalzustandes des Stickstoffmoleküls bekannt. Beim Übergang vom Ruhestand in den angeregten Zustand findet eine Änderung des Schwingungsquantums von 2335 auf 1680 cm^{-1} statt, d. h. eine Lockerung der Bindung[4]). Damit ist in Übereinstimmung, daß die ersten Banden bedeutend schwächer sind als die folgenden. Eine Extrapolation der Bandenkonvergenzstelle aus den vorhandenen Banden des Anfangszustandes war schon vorgenommen worden[5]),

---

[1]) R. T. Birge und J. J. Hopfield, Nature **116**, 15, 1925.
[2]) Th. Lyman, Spectroscopy of the Extreme Ultraviolet, S. 82 und 113.
[3]) H. Sponer, Nature **117**, 81, 1926.
[4]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, part 3, 1925.
[5]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

als das System noch als dem NO zugehörig betrachtet wurde, und hatte als Grenzenergie 11,75 Volt ergeben. Das stimmt innerhalb der Fehlergrenze der Extrapolation, die nicht ganz unerheblich ist, da die Reihe der bekannten Banden für eine sichere Extrapolation nicht lang genug ist, mit dem Wert für die Dissoziationsarbeit des N_2 von $11{,}4 \pm 0{,}3$ Volt gut überein, der aus einer Hypothese über die Natur des aktiven Stickstoffs abgeleitet worden war[1]). Es muß ja, wenn das neue Absorptionssystem dem N_2 angehört, die Bandenkonvergenzstelle für die Banden des Normalzustandes die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls angeben. Freundlicherweise hat mir Herr Birge mitgeteilt, daß eine Erweiterung des Birge-Hopfieldsystems gezeigt hat, daß für den angeregten Zustand eine parabolische Kurve, anstatt einer linearen, benutzt werden muß. Sie ergibt für die Konvergenzstelle 13,65 Volt, d. h. 2,25 Volt mehr als der Normalzustand. Man könnte daran denken, daß in diesem Falle eine Dissoziation in ein normales Atom und ein angeregtes Atom stattfindet, das sich in dem 2,4 Volt höheren Zustand befindet. Dieser Zustand bildet das Ausgangsniveau für das Dublettsystem, während das Quartettsystem vom Normalzustand ausgeht[2]).

Mit der Feststellung, daß die Lyman-Birge-Hopfieldbanden (System bei 1450 Å beginnend) dem Stickstoff angehören, fällt auch das einzige Anzeichen eines Doppelelektronensprungs in einem Molekül fort. Bei der früheren Einordnung der Banden in das NO-Schema lag die Anregungsspannung der 0–0-Bande (13,96 Volt) erheblich höher als die experimentell durch Elektronenstoß bestimmte Ionisierungsspannung [etwa 9 Volt][3]). Mulliken hatte (private Mitteilung an Herrn Birge und mich) diese Tatsache dadurch zu erklären versucht, daß er vermutete, daß es sich bei der Anregung dieser Banden um den Sprung zweier Elektronen handele. Das Auffinden der Banden als Absorptionssystem des Stickstoffs macht eine derartige Erklärung jetzt unnötig. Es wird nun eine weitere Aufgabe sein, nachzusuchen, ob sich ein Bandensystem an die Birge-Hopfieldbanden anschließt, d. h. ob es ein System gibt, dessen Schwingungsquanten im Anfangszustand (in Absorption gerechnet) mit denen des Endzustandes der genannten Banden übereinstimmen. Bisher konnte ein derartiges Bandensystem nicht gefunden werden. Daß Elektronenstoßmessungen kritische Potentiale im Stickstoff zwischen 8 und 9 Volt angezeigt haben, ist verständlich, da die Anregungsspannung für

[1]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

[2]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **27**, 801 (A), 1926.

[3]) Report über Critical Potentials von K. T. Compton und F. L. Mohler, S. 124, außerdem T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **28**, 849 (A), 1926.

die 0–0-Bande der Lyman-Birge-Hopfieldbanden 8,52 Volt beträgt. Vergleicht man die Verhältnisse im CO-Molekül mit denen im N_2-Molekül, so würde es sich um ein Bandensystem handeln, das den Ångströmbanden im CO entspricht, während die Birge-Hopfieldbanden der vierten positiven Kohlenstoffgruppe entsprechen. Wegen der Termschemata der beiden Moleküle sei auf den Artikel von Birge und Sponer verwiesen[1]). Der Vergleich zeigt ferner, daß die Cameronbanden im CO den Stickstoffbanden entsprechen, die vom Normalzustand zum Anfangszustand (Absorption) der ersten positiven Gruppe führen sollten und die ich vergeblich in Absorption gesucht habe. Es ist sehr interessant, daß Hopfield jetzt die Cameronbanden in Absorption erhalten hat[2]). Ich habe auch versucht, das fehlende System im N_2 in Emission zu erhalten und zwar im Nachleuchten des Stickstoffs. Wie bekannt, zeigt dieses einige Banden der ersten positiven Gruppe, die für das Nachleuchten charakteristisch sind[3]). Ausgehend von der Überlegung, daß nach Emission dieser Banden das Molekül sich in einem angeregten Zustand befindet (erster Elektronensprung + mehrere Schwingungsquanten), von dem es in den Normalzustand zurückkehren sollte, wurde das Nachleuchten im Vakuumultraviolett photographiert. Leider waren lange Belichtungszeiten bei der verwandten Apparatur erforderlich (60 Stunden und mehr), so daß die Versuche vor meiner Abreise nur begonnen werden konnten. Auf den bisherigen Aufnahmen ist das erwartete Spektrum nicht zu sehen, woraus man wohl schließen darf, daß der Übergang zum mindesten selten stattfindet. Das ist im Einklang mit dem bisherigen negativen Ergebnis des Versuches, diese Banden durch Absorption nachzuweisen. Vielleicht ist der erste Anregungszustand sogar metastabil. Versuche, die im Anschluß an die Problemstellungen beim Stickstoff entstanden sind, werden zurzeit im Physikalischen Institut in Berkeley ausgeführt.

Dem International Education Board möchte ich herzlich danken für die Bewilligung eines Fellowships, welches mir die Untersuchungen im Physikalischen Institut der Universität von Kalifornien, Berkeley, ermöglichte. Dem Institutsdirektor, zuerst Herrn E. P. Lewis und dann Herrn Hall, sowie den Herren Birge und Hopfield und der Werkstatt habe ich für ihre freundliche Hilfsbereitschaft bestens zu danken.

Göttingen, Physik. Institut der Universität, November 1926.

---

[1]) R. T. Birge und H. Sponer, l. c. und für CO außerdem R. T. Birge, Phys. Rev. **28**, 1157, 1926.

[2]) J. J. Hopfield, Abstract des Dec. Meeting der Am. Phys. Soc. 1926.

[3]) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **20**, 49, 1904; A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **85**, 377, 1911.

Zur Frage der lichtelektrischen Ionisierung des Quecksilberdampfes[1]).

Von **F. G. Houtermans** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

Die Ionisation des Hg-Dampfes durch Licht wird nach der Methode von Rouse und Giddings untersucht. Dabei ergibt sich quadratische Abhängigkeit der Ionisation vom Kern der Resonanzlinie λ 2537 Å. Durch Argonzusatz zeigt sich eine Verstärkung, durch geringste Wasserstoffmengen Zerstörung des Effekts. Daraus wird auf Mitwirkung metastabiler Zustände beim Zustandekommen der Ionisation geschlossen.

Einleitung und Ziel der Arbeit. Steubing[2]) hat im Jahre 1909 zuerst über eine Ionisierung des Quecksilberdampfes durch ultraviolettes Licht bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe, sowie durch verschiedene Funken berichtet. Erst im Jahre 1925 wurde das Problem von Rouse und Giddings[3]) wieder in Angriff genommen. Diese Autoren haben festgestellt:

1. daß Gasionisierung durch das Licht der Quecksilberlampe im Quecksilberdampf bei Dampfdrucken oberhalb von 0,2 mm mit Sicherheit stattfindet;

2. daß die allein wirksame Wellenlänge die Resonanzlinie λ 2537 Å ist, wie sie von einer gekühlten Quarzquecksilberlampe ausgestrahlt wird. Die heiße Lampe, in deren Licht die Resonanzlinie ja bekanntlich so stark selbstumgekehrt ist, daß sie, wie Resonanzbeobachtungen gezeigt haben, gar kein für den Quecksilberdampf bei den fraglichen Temperatur- und Druckverhältnissen absorbierbares Licht enthält, ist ohne jede lichtelektrische Wirkung auf den Dampf. In einer weiteren kurzen Publikation[4]) teilen die gleichen Autoren auch mit, daß die Abhängigkeit des Ionisierungsstromes von der Intensität des Lichtes der Linie λ 2537 Å, die durch einen Monochromator isoliert war, untersucht wurde, und zwar sowohl bei Steigerung der Temperatur von 170° bis 350° C unter Konstanthaltung der Dichte (etwa 2 mm Hg Dampfdruck), als auch bei Steigerung des Hg-Dampfdruckes in den Grenzen von 1 bis 30 mm, wobei die Temperatur (300° C) konstant gehalten wurde. Es ergab sich dabei, daß der Ionisierungsstrom bei relativ niedrigen Drucken sowohl, wie bei

[1]) Göttinger Dissertation, 2. Teil.
[2]) W. Steubing, Phys. ZS. **10**, 787, 1909.
[3]) G. F. Rouse und G. W. Giddings, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 514, 1925.
[4]) G. W. Giddings und G. F. Rouse, ebenda **12**, 447, 1926.

niedrigerer Temperatur dem Quadrat der Lichtintensität proportional ist, während bei höheren Drucken (etwa 30 mm) der Strom der 3. Potenz der Lichtintensität proportional wird. Auch bei Steigerung der Temperatur allein unter Konstanthaltung des Dampfdruckes (etwa 2 mm Hg) tritt eine Steigerung des Exponenten ein, so daß dieser bei 300° C etwa 2,3 erreicht. Auf die theoretische Deutung, die Rouse und Giddings dieser Gesetzmäßigkeit geben, soll später noch näher eingegangen werden. Auch Foote[1]) hat, wie auch schon Rouse und Giddings nach einer anderen von Foote und Mohler[2]) ausgebildeten Methode, die auf dem Nachweis der durch Licht erzeugten Ionen durch Veränderung der negativen Raumladung bei Glühelektronenemission beruht, die gleichen Resultate erzielt. Er stellte insbesondere die Abhängigkeit des Effektes von der Linie λ 2537 Å allein, sowie quadratische Abhängigkeit des Effekts von der Intensität des durch einen Monochromator isolierten Lichtes dieser Linie fest, solange die Intensität nicht zu große Werte hat. Er fand ferner auch, daß sich die Ionisation noch nicht um 1 Proz. ändert, wenn zu der durch einen Monochromator isolierten Linie λ 2537 Å die gesamte übrige Strahlung der Quecksilberlampe hinzugeschaltet wird. Bemerkenswert ist, daß, während nach der Methode von Rouse und Giddings die Ionisation erst bei Quecksilberdampfdrucken von etwa 0,5 mm Hg an gut meßbar wird, die Footeschen Versuche infolge der hohen Empfindlichkeit seiner Methode schon eine Messung des Effekts bei Zimmertemperatur (0,002 mg Hg) gestatten.

Vom Standpunkt der Bohrschen Theorie ist die Ionisation eines im normalen Zustand befindlichen Atoms durch Lichtabsorption in einem Elementarakt nur dann möglich, wenn das $h\nu$ der eingestrahlten Energie die Ionisierungsarbeit überschreitet, d. h. wenn die eingestrahlte Frequenz kurzwelliger ist, als die Seriengrenze der Absorptionsserien. Die Ionisierungsarbeit des Quecksilberatoms ist aus spektroskopischen und Elektronenstoßmessungen sehr genau bekannt, sie beträgt 10,39 Volt, entsprechend einer Wellenlänge von 1188 Å für die Hauptseriengrenzen. Ionisation des Atoms in einem Elementarakt kann also nur durch Lichtabsorption unterhalb des Schumanngebiets erfolgen. Um die hier behandelten Versuche zu erklären, ist man also gezwungen, anzunehmen,

[1]) Die Kenntnis dieser noch unpublizierten Versuche verdanke ich der freundlichen Mitteilung von Prof. Foote. Vgl. hierüber auch den kürzlich erschienenen zusammenfassenden Bericht von P. Pringsheim, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 5, 156 (Berlin, Springer, 1926), der auch einige theoretische Möglichkeiten erstmalig erörtert.

[2]) P. Foote und F. L. Mohler, Phys. Rev. **26**, 195, 1925 u. **27**, 37, 1926.

daß die Energieaufnahme, die zur Ionisation führt, in zwei oder mehreren Elementarakten erfolgt, in denen je ein Lichtquant der Strahlung entnommen wird, wobei das Atom vor der Ionisation eine oder mehrere Energiestufen zu durchlaufen hat. Fig. 1 stellt einige Energiestufen des bekannten Niveauschemas des Quecksilberatoms dar, in dem die Energiewerte der einzelnen Zustände und die etwa möglichen Kombinationen zweier Elementarakte, wie im folgenden dargelegt wird, angegeben sind. Unter Absorption eines Lichtquants der Wellenlänge λ 2537 Å und der Energie von 4,9 Volt gelangt ein Atom zunächst aus dem Grundzustand $1\,^1S$ in den $2\,^3P_1$-Zustand. Von dort aus bieten sich verschiedene Möglichkeiten für die weitere Energieaufnahme; die einfachste davon wäre die, daß das Atom durch Absorption eines zweiten Lichtquantums, dessen Energie mindestens 5,5 Volt, dessen Wellenlänge also kleiner als λ 2234 Å sein müßte, direkt in den ionisierten Zustand versetzt wird, analog der Erreichung höherer Anregungszustände in den Fluoreszenzversuchen von Füchtbauer[1]) und von Wood[2]). Obwohl dieser Effekt nicht ausgeschlossen ist, spielt er bei den hier behandelten Versuchen sicherlich keine wesentliche Rolle, da ja gerade feststeht, daß für diese Art der Ionisation allein die Linie λ 2537 Å maßgebend ist. Hierdurch ergibt sich nun eine außerordentliche Schwierigkeit für die Erklärung des Phänomens. Denn die Energie von zwei Lichtquanten der Linie λ 2537 Å beträgt 9,8 Volt, es fehlt also zur Ionisation eine Energie von etwa 0,6 Volt, die dann nicht dem Licht, sondern einer anderen unbekannten Energiequelle entstammen muß. Daß diese Energiedifferenz thermisch, durch Stöße, geliefert wird, ist beliebig unwahrscheinlich, da z. B. bei einer Temperatur von etwa 150° C nur der $4 \cdot 10^7$te Teil der vorkommenden Stöße mit der nötigen Translationsenergie erfolgt. Wir wollen aber die Frage des Energiedefizits vorläufig beiseite lassen und erst weiter unten nochmals darauf eingehen. Denn die Hypothese, daß die Ionisation, wenigstens bei relativ niedrigen Drucken und Temperaturen, dennoch durch Aufnahme von zwei Energiequanten der Wellenlänge λ 2537 Å vor sich geht,

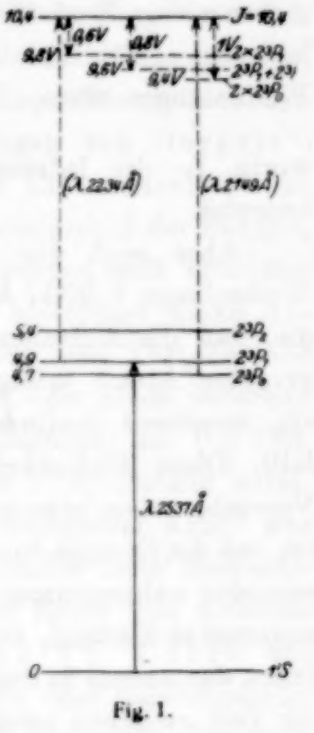


Fig. 1.

[1]) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.

[2]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 679, 1924 u. Phil. Mag. **50**, 774, 1925.

erhält eine besondere Bestätigung durch die Beobachtungen über die Abhängigkeit der Ionisation von der Intensität des eingestrahlten Lichtes. Unter der Bedingung, daß die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes, von dem aus die zweite Energieaufnahme erfolgt, klein ist gegen den mittleren zeitlichen Abstand zweier aufeinanderfolgender Anregungsakte, die die zweite Energieaufnahme bewirken, ergibt sich nämlich, daß der Ionisationsstrom dem Quadrat der eingestrahlten Lichtintensität proportional sein muß, und zwar muß der Strom S sein:

$$S = a\, I^2_{2537}, \tag{1}$$

wobei a eine Proportionalitätskonstante und I die Intensität bei λ 2537 Å bedeutet. Für den Fall des Zusammenwirkens zweier verschiedener Wellenlängen wäre

$$S = a'\, I_{2537} \cdot I_{\lambda'}, \tag{2}$$

worin $I_{\lambda'}$ die Intensität bei der zweiten wirksamen Wellenlänge λ' bedeutet.

Aber auch für die Aufnahme eines zweiten Lichtquantums der Wellenlänge λ 2537 Å sind zwei Möglichkeiten denkbar. Die erste wäre die, daß die Aufnahme durch einen zweiten Absorptionsakt des angeregten Atoms erfolgt, etwa in der Weise, daß die Linie λ 2537 Å in ein, eventuell breiteres, Absorptionsgebiet dieses angeregten Zustandes fällt. Diese Möglichkeit hat Foote für den Fall seiner oben angeführten Versuche schon sehr unwahrscheinlich gemacht. Die zweite Möglichkeit ist, daß die Energie durch Zusammenstoß zweier angeregter Atome untereinander aufgenommen wird, wobei etwa das eine Atom in jenen hochangeregten Zustand, der auf einem noch unbekannten Wege zur Ionisation führt, das andere in den Normalzustand übergeht. Auch hierbei muß, wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen angeregter Atome untereinander groß ist gegen deren mittlere Lebensdauer, der Ionisierungsstrom dem Quadrat der Lichtintensität bei λ 2537 Å proportional sein. Daß bei höheren Drucken und höheren Temperaturen, wie aus dem beobachteten Steigen des Exponenten ersichtlich ist, auch schon ein Zusammenwirken von drei Anregungsprozessen zu einem Ionisationsprozeß vorkommt, ist dabei durchaus verständlich, da hierbei keine Energiedifferenz mehr zu überbrücken bleibt.

Neben der Frage des Energiedefizits ergibt sich eine zweite wesentliche Schwierigkeit für die Erklärung der Versuche aus der Frage der Aufspeicherung der Energie. Die mittlere Lebensdauer des $2\,^3P_1$-Zustands ist bekannt, sie beträgt etwa 10^{-7} sec. Es ist nun nicht recht verständlich, wie bei den praktisch erreichbaren Strahlungsdichten, bei einer

so geringen Lebensdauer genügend häufig ein zweites Lichtquantum, sei es durch einen nochmaligen Absorptionsprozeß, sei es durch Zusammenstoß zweier angeregter Atome, aufgenommen werden kann, so daß, selbst wenn jeder dieser Akte immer zur Ionisation führen würde, ein meßbarer Ionenstrom zustande käme.

Es liegt nahe, hier an eine Mitwirkung der bekannten metastabilen Zustände des Quecksilbers zu denken, so zwar, daß die im ersten Absorptionsakt aufgenommene Energie in einem dieser Zustände bis zur Aufnahme eines zweiten Energiequantums aufgespeichert wird. Hierfür wird wohl vor allem der $2\,^3P_0$-Zustand bei 4,66 Volt in Frage kommen, da nur der $3 \cdot 10^6$te Teil aller Stöße (bei 150° C) die nötige Energie hat, um den $2\,^3P_1$-Zustand in den anderen bei 5,43 Volt liegenden metastabilen $2\,^3P_2$-Zustand überzuführen. Aus den Untersuchungen von Dorgelo[1]) wissen wir, daß der $2\,^3P_0$-Zustand eine mittlere Lebensdauer bis zu 10^{-2} sec haben kann. Dadurch wird ein Akkumulationsprozeß der Energie, wie er zur Erklärung der Ionisation angenommen werden muß, erheblich wahrscheinlicher. Das Energiedefizit erhöht sich allerdings durch Annahme einer einfachen Mitwirkung (Absorption durch den $2\,^3P_0$-Zustand in dem wirksamen Wellenlängengebiet um λ 2537 Å oder Stöße zwischen Atomen in diesem Zustand und solchen im $2\,^3P_1$-Zustand) auf 0,8 Volt, bei doppelter Mitwirkung (Stöße von zwei Atomen in $2\,^3P_0$-Zustand untereinander) sogar auf etwa 1 Volt. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war zunächst einmal, die Rolle dieses metastabilen Zustandes beim Zustandekommen der Ionisation zu untersuchen. Aus einer Reihe von Arbeiten über Auslöschung der Resonanzfluoreszenz [Stuart[2]), Cario und Franck][3]), das Verhalten sensibilisierter Fluoreszenz oder sensibilisierter photochemischer Reaktionen [Cario und Franck[4]) Donat[5]), Loria[6]), Orthmann und Pringsheim[7]), E. Meyer][8]), Anregung höherer Zustände und Lichtabsorption solcher Zustände bei Zusatz von Fremdgasen (Wood, Dorgelo u. a.), folgt über die Wirkung von Zusammenstößen folgendes:

---

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 429, 1925.
[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1935.
[3]) G. Cario und J. Franck, ebenda **37**, 619, 1926.
[4]) Dieselben, ebenda **11**, 161, 1922.
[5]) K. Donåt, ebenda **29**, 345, 1924.
[6]) St. Loria, Phys. Rev. **26**, 573, 1925.
[7]) W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926.
[8]) E. Meyer, ebenda **37**, 639, 1926.

Zusammenstöße von Edelgas-, Stickstoff- und unangeregten Quecksilberatomen mit Quecksilberatomen im strahlungsfähigen $2\,^3P_1$-Zustand, führen diese mit besonderer Wahrscheinlichkeit in den metastabilen $2\,^3P_0$-Zustand über, während Stöße, die die Atome direkt in den Normalzustand befördern, bei diesen Gasen praktisch nicht oder nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz vorkommen. Solche Stöße sind dagegen bei Gasen wie H_2, O_2 u. a. besonders häufig. Speziell für den Wasserstoff ist nach E. Meyer (l. c.) bekannt, daß der metastabile $2\,^3P_0$-Zustand, sowohl wie der $2\,^3P_1$-Zustand gegenüber Zusammenstößen mit H_2-Molekülen ungefähr gleich empfindlich sind, und daß praktisch jeder Zusammenstoß das angeregte Quecksilberatom in den Grundzustand überführt. Hieraus folgt, daß, wenn die Anwesenheit metastabiler Zustände für die Ionisation erforderlich ist, der Ionenstrom bei Edelgaszusatz steigen, bei Wasserstoffzusatz dagegen sehr rasch mit steigendem Wasserstoffdruck abnehmen muß. Denn die Zahl der angeregten Atome wird bekanntlich [1]) auf die Hälfte reduziert, wenn die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes gerade gleich der mittleren Zeit zwischen zwei auslöschenden Stößen ist, also muß die Zahl der metastabilen Atome schon bei sehr kleinen Wasserstoffdrucken erheblich geschwächt sein, bei denen die aus der Fluoreszenzabnahme berechnete Zahl der strahlungsfähigen Atome noch nicht merklich vermindert ist.

Apparatur. Zur Ausführung der Experimente wurde die von Rouse und Giddings angegebene Anordnung benutzt, da, wie einige Resultate am Cäsiumdampf [2]) vielleicht vermuten lassen [3]), bei Benutzung der Raumladungsmethode eine Mitwirkung von Elektronenstoß bei der Ionisation nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Aus diesem Grunde erschien eine Bestätigung der Resultate Footes über die Art der Abhängigkeit des Effektes vom eingestrahlten Licht mit Hilfe einer grundsätzlich verschiedenen Methode wünschenswert. Um den Photoeffekt an der Kathode von dem wahren Gas-Ionisationsstrom trennen zu können, benutzten Rouse und Giddings, ähnlich wie bei einem von K. T. Compton [4]) angegebenen Verfahren zur Messung der Gasionisation bei Elektronenstoß, zwei Elektroden verschieden großer Oberfläche. Der durch Photoeffekt an der Kathode verursachte Strom muß dann unsymmetrisch

[1]) O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

[2]) F. L. Mohler, P. Foote und R. Chenault, Phys. Rev. **27**, 37, 1926.

[3]) Vgl. J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße (Berlin, Springer, 1926), S. 126, Anm. 1.

[4]) K. T. Compton, Phil. Mag. **40**, 553, 1920.

sein, wenn die Stromrichtung umgekehrt wird, und zwar müssen die Ströme in den beiden Richtungen ungefähr proportional dem Verhältnis der Flächen der Elektroden sein. Werden dagegen Ionen bzw. Elektronen im Gasraum (Volumenionisation) erzeugt, so müssen die Ströme ungefähr symmetrisch in beiden Richtungen sein. Das Versuchsrohr bestand aus einem weiten Quarzrohr mit seitlich aufgeschmolzenen planparallelen Quarzfenstern. Als Elektroden dienten eine rechteckige Molybdänplatte und ein, auf einen Rahmen aus starkem Wolframdraht gespanntes Molybdännetz genau gleicher Größe ($3{,}2 \times 4{,}5$ cm). Das Oberflächenverhältnis betrug etwa 3,7. Molybdän wurde gewählt, weil dieses Material bei Bestrahlung mit Licht des fraglichen Wellenlängengebietes unter den gewählten Bedingungen nur sehr kleinen Photoeffekt zeigt. Erst Wellenlängen unterhalb 2200 Å bewirkten größere Photoströme. Eingestrahlt wurde dabei durch eine an dem Quarzfenster angebrachte Blende in der Weise, daß die Elektroden nicht von direktem Licht der Quecksilberlampe getroffen wurden. Das Versuchsgefäß befand sich in einem großen elektrischen Ofen und konnte durch einen Barometerverschluß, der bis in den Ofen hineinreichte, von der Pumpenapparatur abgeschlossen werden, so daß Destillation des Quecksilberdampfes völlig vermieden wurde und in dem Versuchsgefäß der Quecksilberdampfdruck konstant blieb. Als Meßinstrument für die Ionenströme diente ein Quadrantelektrometer in Quadrantenschaltung bei einer Empfindlichkeit von etwa 830 Skt./Volt. Bei der Messung war dem Ionisationsgefäß ein Bronsonwiderstand von etwa 10^{12} Ohm parallel geschaltet, der sich als hinreichend konstant und frei von Kontaktpotentialen erwies. Als Lichtquelle diente eine kleine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, die mit einem Magnetfeld und Druckluftkühlung versehen war, um Schärfe der Linie λ 2537 Å zu erreichen und Selbstumkehr zu vermeiden. Lampenstrom, Magnetfeld und Kühlung (diese nach Cario durch Messung des Luftdrucks vor der Düse mit einem Wassermanometer) mußten sehr konstant gehalten werden, da die Ionenströme gegen Schwankungen der Lichtintensität im Kern der Linie λ 2537 Å außerordentlich (quadratisch) empfindlich waren. In den Lampenkreis war daher eine große Selbstinduktion geschaltet. Zwischen Lampe und Versuchsrohr wurde ein 6 mm dickes Kalkspatfilter geschaltet, um die kurzen Wellen abzuschneiden. Bei heißer Lampe waren ohne Anwendung des Kalkspats unsymmetrische ($S_+/S_- =$ etwa 3) Ströme meßbar, die offenbar vom Photoeffekt des zerstreuten und reflektierten Lichtes an der Kathode herrührten. Durch das Kalkspatfilter wurden aber die dabei hauptsächlich wirksamen Wellen unterhalb 2200 Å so weit eliminiert, daß

diese Ströme bei geeignet gewählter Empfindlichkeit des Instruments absolut unmerklich ($S_+ < 1$ Skt.) wurden. Prinzipiell haben wir drei Arten von meßbaren Strömen zu unterscheiden:

1. Photoeffekt an den Elektroden durch Streulicht und reflektiertes Licht. Dieser muß bei Stromumkehrung unsymmetrisch und von Kühlung und Feld der Lampe praktisch unabhängig sein und von der Intensität der Einstrahlung linear abhängen.

2. Photoeffekt an den Elektroden durch Resonanzlicht oder Auslösung von Elektronen an diesen durch Energieabgabe angeregter Atome[1]). Der zu erwartende Strom muß ebenfalls unsymmetrisch und linear sein, wird jedoch von Kühlung und Magnetfeld abhängen. Ein derartiger Strom konnte durch geeignete Justierung des Strahlenganges ebenfalls stark herabgemindert werden, so daß er bei Quecksilberdrucken oberhalb von etwa 10^{-2} mm überhaupt keine Rolle spielte, bei tieferen Drucken bis zu 6 Skt. betrug.

3. Wahrer Ionisationsstrom; dieser soll symmetrisch und in dem untersuchten Hg-Dampfdruck- und Temperaturintervall (0,002 mm und 20° C bis 6 mm und 170° C) quadratisch von der Intensität abhängen.

Durch Anwendung der dreifachen Kontrolle: Abhängigkeit von der Lampenkühlung, Verhältnis der Ströme bei Umkehrung der Stromrichtung nnd Beobachtung der Abhängigkeit von der Intensität, war also eine hinreichende Sicherheit gegeben, daß die gemessenen Ströme der Photoionisation des Dampfes entstammen. Die in den Meßkurven eingetragenen Ströme sind in allen Fällen Sättigungsströme, wobei die treibende Spannung am Versuchsgefäß meistens etwa 4 bis 6 Volt betrug; durch Aufnahme von Stromspannungskurven bis zu einer Spannung von 0,25 Volt herunter wurde am Anfang und Ende jeder Meßreihe geprüft, daß Stoßionisation, die übrigens in keinem Falle beobachtet wurde, ausgeschlossen war. Die Intensität der Einstrahlung wurde dabei durch einen Satz Siebblenden variiert, deren Durchlässigkeit mit Hilfe einer Photozelle gemessen worden und jederzeit durch den unter 1. genannten Effekt kontrollierbar war.

Untersuchung der wirksamen Wellenlänge. Zunächst wurde untersucht, ob bei der angewandten Art der Einstrahlung ein Effekt, der auf stufenweiser Anregung durch mehrere Absorptionsakte bei verschiedener Wellenlänge beruht, eine Rolle spielte. Zu diesem Zwecke wurden die Strahlen der gekühlten Lampe durch zwei kombinierte Filter geschickt:

---

[1]) H. W. Webb, Phys. Rev. **24**, 113, 1924.

Erstens das von Oldenberg angegebene Chlorfilter[1]), zweitens ein Glycerinfilter, das aus einer 4 cm dicken Schicht Glycerin–Wasser im Verhältnis 1:3 bestand. Fig. 2 zeigt die Wirkung dieser Filter in einem Spektrogramm bei verschiedenen Belichtungszeiten. Dabei ergab sich ein rein quadratisch von der Intensität der Einstrahlung abhängiger Photostrom (bei etwa 2 mm Hg Dampfdruck). Die Ionisation erfolgt also sicherlich in zwei Elementarakten, von denen einer, wie aus dem völligen Verschwinden des Stromes bei Wegnahme der Kühlung folgt, sicherlich die Absorption von λ 2537 Å durch ein normales Quecksilberatom ist. Direkte Ionisation durch Absorption zweier verschiedener Wellenlängen kann also nur erfolgen, wenn der zweite Elementarakt in der Absorption bei einer Wellenlänge unterhalb λ 2234 Å, bzw. wenn es sich um Absorption durch den $2\,^3P_0$-Zustand handelt, unter λ 2149 Å besteht. Die Durchlässigkeit des Glycerinfilters wurde mit Hilfe einer Photozelle im Vergleich zu dem gleichen mit destilliertem Wasser gefüllten Filter gemessen. Sie betrug bei 2537 Å etwa 11 Proz., bei der Cadmiumlinie $\lambda\lambda$ 2321/13 Å weniger als etwa 1 Proz. Obwohl durch den Nachweis eines relativ großen, symmetrischen, quadratisch von der Lichtintensität abhängigen Ionenstromes trotz Anwendung so starker Filtration des Lichtes eine Mitwirkung kurzer Wellen in diesen Versuchen recht unwahrscheinlich erscheint, wurden, um dies ganz sicher zu stellen, noch zwei weitere Versuche unternommen.

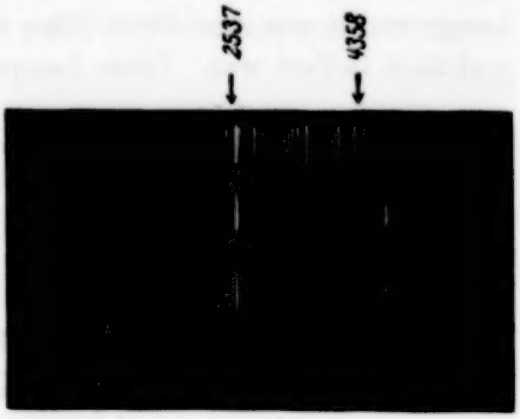


Fig. 2.
a ohne Filter 20 sec
b mit Cl- und Glycerinfilter 3 min
c - - - - 1 min
d - - - - 20 sec

Würde nämlich die Absorption bei kurzen Wellen für den beobachteten Effekt im Quecksilberdampf eine Rolle spielen, so müßte der Strom, wenn man das Glycerin in dem eingeschalteten Filter durch destilliertes Wasser ersetzt, nach Gleichung (2) in dem oben beschriebenen Versuch mindestens 900 mal verstärkt werden. Nimmt man quadratische Wirkung von λ 2537 Å allein an, so wäre eine Steigerung auf das 81 fache zu erwarten,

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **29**, 328, 1924.

bei linearer Abhängigkeit eine Steigerung auf das 9fache. In der Tat ergab sich eine Steigerung auf das etwa 65fache. Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Koeffizienten ist bei den großen Fehlermöglichkeiten dieses Versuchs durchaus verständlich; hierdurch scheint jedenfalls eine Mitwirkung kurzer Wellen ausgeschlossen. Um diese Frage nochmals auf andere Weise zu prüfen, wurde der folgende Versuch gemacht: Von zwei Seiten wurde mit zwei verschiedenen Quarzquecksilberlampen, einer gekühlten und einer heißen, eingestrahlt. Das Licht der gekühlten Lampe wurde wie oben durch Chlor und Glycerin filtriert, so daß λ 2537 Å praktisch isoliert war. Diese Lampe allein gibt einen quadratischen und

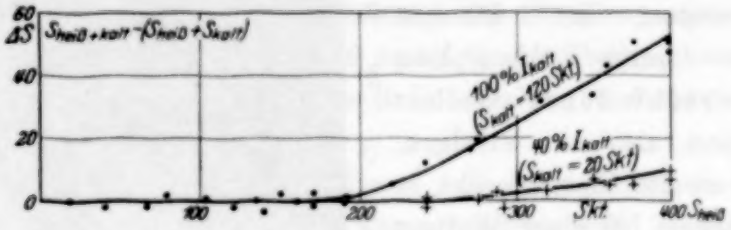


Fig. 3.

symmetrischen Effekt. Das Licht der heißen Lampe, die absolut heller war als die gekühlte, war unfiltriert und enthielt daher alle Strahlen sehr stark, außer dem Kern der Resonanzlinien. Diese Lampe allein bewirkte einen unsymmetrischen und linearen Photostrom, der von den Elektroden herrührte und gleichzeitig als Maß für das Vorhandensein kurzer Wellen diente. Wurde nun mit beiden Lampen gleichzeitig eingestrahlt, so setzte sich der beobachtete Strom rein additiv aus den beiden Einzelströmen zusammen, wenigstens solange jeder der Ströme einer Lampe einzeln nicht sehr große Werte erreichte. Erst wenn die Strahlungsdichte kurzer Wellen so groß war, daß der Ausschlag der heißen Lampe allein mehr als etwa 200 Skt. betrug (wobei das Netz als Kathode diente), wurde eine Überschreitung der Additivität bei gemeinsamer Einstrahlung beider Lampen merklich, und auch dann nur, wenn außerdem der Ionisationsstrom der kalten Lampe allein relativ groß war; wurde dieser reduziert, so ergab sich reine Additivität. Fig. 3 zeigt die Differenz ΔS des von der heißen und gekühlten Lampe zusammen bewirkten Photostromes ($S_{\text{heiß + kalt}}$) und der Summe der Photoströme der heißen und der kalten Lampe allein ($S_{\text{heiß}} + S_{\text{kalt}}$) in Abhängigkeit vom Photostrom der heißen Lampe allein ($S_{\text{heiß}}$), der als Maß für die Strahlungsdichte kurzer Wellen dient, und zwar entsprechen die verschiedenen Kurven verschiedenen Intensitäten der kalten Lampe. Der Ausschlag S_{kalt}

der kalten Lampe allein ist in Klammern bei jeder Kurve angegeben. Dieser Versuch wurde bei einer Temperatur von etwa 150° C (etwa 3 mm Hg-Dampf) ausgeführt. Hieraus folgt also, daß ein Zusammenwirken von λ 2537 Å mit dem Licht einer kleineren Wellenlänge vorkommen kann, jedoch nur dann, wenn sowohl die Strahlungsdichte bei kurzen Wellen, als auch die bei λ 2537 Å groß ist. Für die später zu schildernden Versuche, bei denen die Intensität kurzer Wellen durch Kalkspat so weit reduziert war, daß der Photoeffekt an den Elektroden unmeßbar klein wird, ist die Ionisation sicherlich nur auf λ 2537 Å allein zurückzuführen.

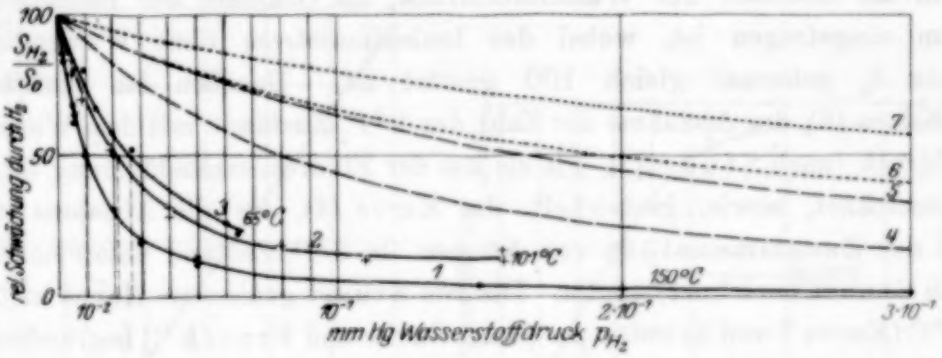


Fig. 4.

Kurve 1 bis 3: Ionisation.
- 4: Zahl der $2\,^3P_1$-Atome bei Zimmertemperatur (nach Stuart berechnet).
- 5: " " $2\,^3P_1$-Atome bei 150° (berechnet).
- 6: " " Stöße von $2\,^3P_1$-Atomen untereinander (bei Zimmertemp., berechnet).
- 7: " " " " $2\,^3P_1$-Atomen untereinander (bei 150° C, berechnet).

Schließlich wurde noch der folgende Versuch gemacht. Das Licht der heißen Lampe war durch Kalkspat filtriert, das der kalten durch Chlor und Glycerin, so daß die heiße Lampe allein keinen, die kalte Lampe allein einen symmetrischen und quadratischen Strom ergab. In diesem Falle wird beim Hinzuschalten der heißen zur kalten Lampe nicht die Spur einer Steigerung des Effektes beobachtet, gleichgültig, ob die kalte Lampe bis zu 20 Proz. ihrer Intensität abgeblendet war oder nicht. Da die heiße Lampe die Linie λ 2537 Å — außer dem schmalen Kern der Linie, der wegen der Selbstumkehr fehlt — sehr stark enthält, wird die Strahlung in den äußeren Partien der Linie durch Hinzuschalten der heißen Lampe somit mindestens bis auf das Zehnfache erhöht. Da dies keine Steigerung des Effektes ($\Delta S < 2$ Proz.) ergibt, folgt, daß auch für den zweiten bei der Ionisation wirksamen Absorptionsakt die Absorption ebenso wie für den ersten Absorptionsakt, rein selektiv auf den engen Kern der Linie beschränkt ist. Da es aber völlig ausgeschlossen ist, daß ein Anregungszustand an genau der gleichen Stelle wie der

Grundzustand eine ebenso selektive Absorption besitzt, ist es hierdurch sichergestellt, daß die Ionisation bei diesen Versuchen durch Stoß zweier angeregter Atome untereinander herbeigeführt wird.

Beeinflussung durch Gaszusatz. Beobachtet wurde die Einwirkung von Wasserstoff und vom Argon. Der Wasserstoff wurde durch einen Palladiumdraht aus der Bunsenflamme eingeleitet, das Argon wurde von Linde bezogen (weniger als 1 Proz. Verunreinigung durch Stickstoff). Fig. 4 zeigt einige bei verschiedenen Temperaturen und Dampfdrucken (die nicht unabhängig variierbar waren) aufgenommene Kurven, worin als Abszisse der Wasserstoffdruck, als Ordinate der Ionisationsstrom eingetragen ist, wobei der Ionisationsstrom ohne Wasserstoffzusatz S_0 jedesmal gleich 100 gesetzt ist. Daneben ist punktiert die Kurve (6) der Abnahme der Zahl der $2\,^3P_1$-Zustände mit dem Wasserstoffdruck [nach Stuart][1]), wie sie aus der Fluoreszenzauslöschung folgt, eingezeichnet, sowie, gestrichelt, die Kurve (4), die die Abnahme der Zahl der Zusammenstöße von Atomen im $2\,^3P_1$-Zustand untereinander (nach Stuart berechnet) angibt. Die von Stuart gemessene Kurve ist für 150° C (Kurve 7 und 5) unter der [nach Cario und Franck[2])] begründeten Annahme korrigiert, daß der auslöschende Prozentsatz der Wasserstoffstöße von der Temperatur unabhängig ist; die effektive mittlere Lebensdauer, für die bei höheren Drucken auch die Auslöschung durch Zusammenstöße mit unangeregten Quecksilberatomen mitbestimmend wird, ist für die $2\,^3P_1$-Zustände mit Hilfe des von Pringsheim[3]) angegebenen Halbwertsdrucks der Fluoreszenzauslöschung für Quecksilberzusammenstöße berechnet. Der Halbwertsdruck für die Zahl der $2\,^3P_1$-Atome beträgt 0,2 mm bei Zimmertemperatur, für die Zahl der Stöße von $2\,^3P_1$-Atomen untereinander beträgt er 0,08 mm, bei höheren Drucken sogar noch mehr; die gemessenen Halbwertsdrucke der Ionisation hingegen sind durchweg von der Größenordnung 10^{-2} mm Hg Wasserstoff. Hieraus folgt mit Sicher-

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

[3]) P. Pringsheim, Handb. d. Phys. XXIII, 517. Berlin, Springer, 1926. Der dort gegebene Halbwertsdruck der Fluoreszenzauslöschung durch Zusammenstöße mit Hg-Atomen, der sich auf eine Messung von Wood stützt, ergibt jedoch nur eine obere Grenze für die Lebensdauer des $2\,^3P_1$-Zustandes, da eine Reihe von Ursachen bei Steigerung des Hg-Dampfdruckes gleichzeitig auf Steigerung der Fluoreszenz hinwirken. Hierdurch würde der Halbwertsdruck für die Zahl der vorhandenen $2\,^3P_1$-Atome noch größer sein als der für die Fluoreszenzauslöschung, d. h. die punktierten und gestrichelten Kurven würden noch flacher ausfallen als in der Fig. 4 eingezeichnet.

heit, daß die Ionisation durch Anregungszustände bewirkt wird, die langlebiger sind, als der $2\,^3P_1$-Zustand. Die Kurven zeigen eine vollkommene Analogie zu den von Meyer aufgenommenen Kurven der Wasserstoffdissoziationsgeschwindigkeit bei Gegenwart metastabiler Zustände.

In Fig. 5 und 6 sind die Ergebnisse verschiedener Meßreihen über die Abhängigkeit des Ionisationsstroms vom Argondruck dargestellt, wobei wieder der Strom ohne Fremdgas S_0 bei dem betreffenden Quecksilberdampfdruck gleich 1 gesetzt ist. Es zeigt sich eine erhebliche Verstärkung; bei kleinen Argondrucken ist der Strom annähernd dem Argondruck

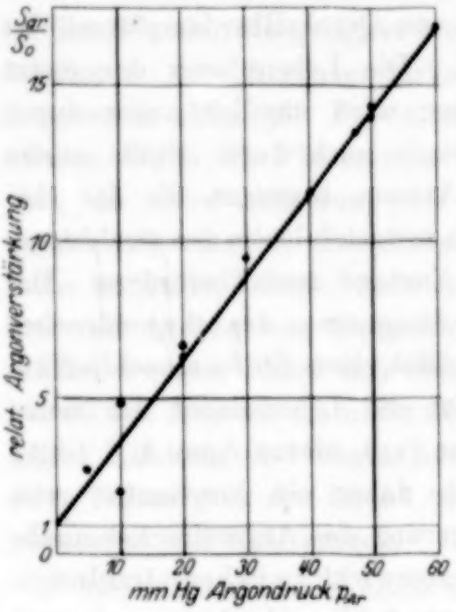


Fig. 5.

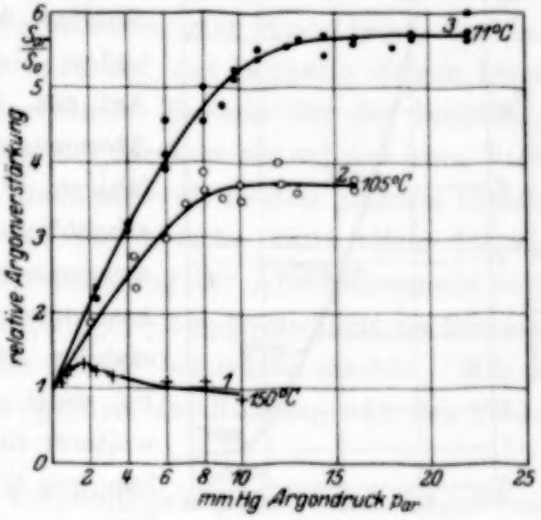


Fig. 6.

proportional. Hieraus ist zu schließen, daß die Ionisation der Zahl der vorhandenen metastabilen Atome einfach proportional ist. Bei höheren Argondrucken tritt jedoch eine Art „Sättigung" ein, so daß weiterer Argonzusatz keine Erhöhung des Stromes mehr bewirkt[1]). Der Druck, bei dem „Sättigung" eintritt, ist in hohem Maße abhängig vom Dampfdruck des Quecksilbers selbst, bei Zimmertemperatur (Fig. 5) ist er auch bei 60 mm Argon noch nicht erreicht. In Fig. 7 ist der Quotient des durch Argonzusatz bis zur „Sättigung" verstärkten Stromes Σ_{Ar} und dem

[1]) Der Argondruck, bei dem „Sättigung" eintritt, ist äußerst empfindlich gegen geringe Spuren von Verunreinigungen. So konnte durch Zusatz von künstlich verunreinigtem Argon bei Zimmertemperatur nur eine Steigerung bis 30 mm Argon erreicht werden. Daher und wegen der unten erwähnten Druckverbreiterung kann den Argonkurven nur qualitative Bedeutung zukommen.

Strome ohne Fremdgas aufgetragen als Funktion des (logarithmisch aufgetragenen) Hg-Dampfdrucks. Es zeigt sich, daß die mögliche Verstärkung durch Argonzusatz mit dem Quecksilberdruck rasch abnimmt, bei 3 mm Hg-Druck ist eine Verstärkung kaum mehr merklich, ja bei weiterer Steigerung des Argondrucks tritt sogar eine Abnahme des Stromes ein. Alle Kurven zeigen die charakteristische Form, wie sie für die Kurven der Intensitätssteigerung der sensibilisierten Fluoreszenz bei Edelgaszusatz (Donat, Loria) maßgebend ist, die ja ebenfalls ein Maß für die Anzahl der metastabilen Atome (wenn auch unter anderen Bedingungen) bilden. Das Eintreten einer „Sättigung", sowie die Abhängigkeit der erreichbaren Verstärkung von Quecksilberdampfdruck ist verständlich. Die Lebensdauer der metastabilen Atome wird nämlich außer durch andere Umstände auch durch Stöße erster Art mit Ar-Atomen begrenzt, die das Hg-Atom aus dem metastabilen in den strahlungsfähigen $2\,^3P_1$-Zustand zurückbefördern. Bei allmählicher Steigerung des Argondruckes werden schließlich diese Stöße ausschließlich bestimmend für die Lebensdauer der metastabilen Atome (vgl. hierzu Anm. 1 S. 632). Es stellt sich daher ein konstantes, von weiterer Steigerung des Argondruckes unabhängiges Gleichgewicht zwischen strahlungsfähigen und metastabilen Hg-Atomen ein und die Ionisation bleibt daher konstant. Dieser Fall kann bei sehr niedrigem Quecksilberdampfdruck erst bei relativ hohem Argondruck eintreten. Da Zusammenstöße von $2\,^3P_1$-Atomen mit normalen Hg-Atomen ebenfalls metastabile Zustände erzeugen, sind bei höheren Drucken schon an sich mehr metastabile Atome vorhanden, so daß der Zusatz von Argon nicht mehr soviel ausmacht. Diese Tatsache wurde durch das folgende Experiment deutlich gemacht: Bei 150° C (etwa 3 mm Hg-Druck) wurden nach und nach 6 mm Argon zugesetzt, so daß nach Durchlaufung eines Maximums der Strom etwa den gleichen Wert hatte, wie ohne Argon, sodann wurde die Temperatur auf etwa 100° C (0,3 mm Hg-Dampfdruck) gesenkt, wobei der Strom etwa auf $^1/_4$ seines Wertes zurückging. Sodann wurde bei 100° C das Argon abgepumpt, wobei der Strom auf etwa $^1/_3$ seines nunmehrigen Wertes, entsprechend der Argonkurve für 100° C, zurück-

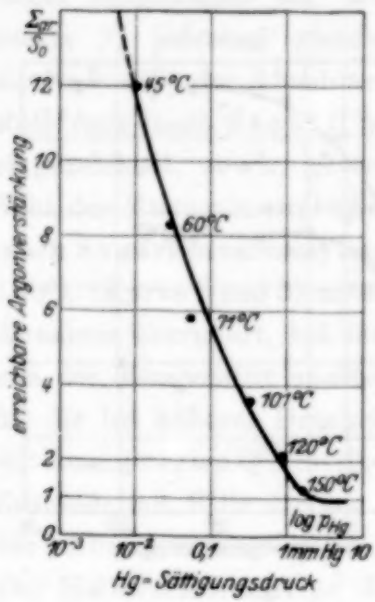


Fig. 7.

ging: Ein Beweis für die verschiedene Wirkung des Argons bei verschiedenen Quecksilberdrucken [1]).

Neben der Vermehrung der metastabilen Zustände hat der Zusatz von Argon aber auch noch eine andere Wirkung, die eine Verstärkung des Stromes zur Folge haben muß, nämlich die Druckverbreiterung und Zunahme der absorbierten Energie in der Absorptionslinie λ 2537 Å durch Argonzusatz; es ist bekannt, daß auf diese Weise die Resonanzfluoreszenz durch Edelgaszusatz erheblich verstärkt werden kann. Der einzige Fall, wo infolge der großen Enge der Absorptionslinie und der relativ hohen angewandten Argondrucke dieser Effekt eine größere Rolle spielen könnte, die geeignet wäre, das Resultat zu verfälschen, war die Meßkurve der Argonverstärkung beim Sättigungsdruck der Zimmertemperatur (Fig. 5). Für diese Verhältnisse gibt Wood [2]) an, daß bei 60 mm Argon die Fluoreszenz bis etwa auf das Doppelte steigen kann, was, da diese Steigerung der absorbierten Energie für die Ionisation quadratisch eingeht, eine Steigerung des Stromes bis auf das etwa Vierfache bewirken könnte. Sicherlich kann aber die in dem gleichen Druckintervall beobachtete Steigerung auf das 17fache nicht allein hieraus erklärt werden, zumal sich eine Verbreiterung der Absorptionslinie auch bei 60 mm Argondruck nicht durch geringere Empfindlichkeit des Stromes gegen Kühlung und Magnetfeld der Lampe bemerkbar machte. Wie in allen Fällen ging der Effekt bei Wegnahme der Kühlung oder des Feldes momentan auf Null zurück.

Schließlich wurde noch die Empfindlichkeit des durch Argon verstärkten Effekts vom Wasserstoffzusatz untersucht. Der Halbwertsdruck ergab sich auch hier als von der Größenordnnng 10^{-2} mm H_2.

Abhängigkeit von der Intensität. In allen beobachteten Fällen war der Strom bei Umkehrung der Stromrichtung ungefähr symmetrisch und immer innerhalb der Fehlergrenzen dem Quadrat der Intensität des eingestrahlten Lichtes proportional. Die Ströme selbst waren dabei je nach den gewählten Bedingungen sehr verschieden (4 bis 3800 Skt.). Die großen Ströme wurden natürlich bei reduzierter Empfindlichkeit und — nach jedesmaliger Prüfung der Abhängigkeit von der Intensität — reduzierter Lichtintensität gemessen. Der einzige Fall, bei

---

[1]) Vgl. ein ähnliches Resultat von E. Meyer (l. c.) bei der Verfolgung der Verminderung der Argonwirkung auf die Wasserstoffdissoziation bei Steigerung des Quecksilberdampfdruckes.

[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

dem eine gewisse Abweichung vom Quadratgesetz feststellbar war, war der Fall des Effekts ohne Gaszusatz bei 19° C, da in diesem Falle der Strom selbst so klein war, daß der Photoeffekt des Resonanzlichts an den Elektroden neben ihm eine Rolle spielte. Hier wurde aus der Unsymmetrie einerseits und aus der gemessenen Abhängigkeit andererseits die quadratische Komponente ermittelt, wobei sich übereinstimmende Werte ergaben. Die Abhängigkeit des Stromes vom Quecksilberdampfdruck selbst wurde nicht aufgenommen, da Druck und Temperatur nicht unabhängig variiert werden konnten. Rouse und Giddings haben darüber eine ausführliche Publikation (Phys. Rev.) in Aussicht gestellt.

Deutung der Experimente. Das Vorhandensein der Ionisation ist also von der Existenz metastabiler Gebilde abhängig, wahrscheinlich metastabiler Quecksilberatome im $2\,^3P_0$-Zustand; denn der allgemeine Verlauf der Gaszusatzkurven, sowie ihre Änderung mit der Temperatur und dem Quecksilberdampfdruck lassen sich verstehen, wenn man die Ionisation der Zahl der Atome im $2\,^3P_0$-Zustand einfach proportional setzt. [Nicht aber dem Quadrat der Zahl der $2\,^3P_0$-Atome, also der Stoßzahl metastabiler Atome untereinander (vgl. Fig. 5)]. Da die Ionisation ferner von der Intensität des Kernes der Linie λ 2537 Å quadratisch abhängt, so wird man annehmen müssen, daß sie beim Zusammentreffen eines Quecksilberatoms im instabilen $2\,^3P_1$-Zustand mit einem metastabilen im $2\,^3P_0$-Zustand befindlichen Atom hervorgerufen wird. Wenn die gesamte hierbei zur Verfügung stehende Energie $4{,}7 + 4{,}9 = 9{,}6$ V auf eines der Atome übertragen wird, so ist, wie vorher erwähnt, nicht ersichtlich, wie der zur Ionisation eines Atoms notwendige Fehlbetrag von $10{,}4 - 9{,}6 = 0{,}8$ V gedeckt wird. Eine Mitwirkung des metastabilen $2\,^3P_2$-Zustands ist aus den gleichen Gründen ausgeschlossen. Denn unter etwa $6 \cdot 10^8$ Stößen hat (bei 150° C) nur einer die nötige Energie, um ein metastabiles Atom aus dem $2\,^3P_0$-Zustand in den $2\,^3P_2$-Zustand zu befördern. Ein derartiger Prozeß kann daher bei den praktisch vorkommenden Lebensdauern der für die Ionisation maßgebenden Zustände nicht in Betracht kommen. Daher möchte man es für wahrscheinlicher halten, daß der Ionisationsprozeß zu einem Hg_2^+-Ion führt, das durch Zusammenstoß eines im metastabilen $2P_0$-Zustand mit einem im $2\,^3P_1$-Zustand befindlichen Quecksilberatom gebildet wird. Die Ionisierungsarbeit des Hg_2-Moleküls muß nämlich, wie aus einem einfachen Kreisprozeß folgt, kleiner sein, als die des Atoms, wenn man für die Reaktion

$$Hg + Hg^+ \rightarrow Hg_2^+$$

eine positive Wärmetönung annimmt, die größer ist, als die — sehr kleine [1]) — Dissoziationsarbeit des normalen Quecksilbermoleküls. Diese Annahme hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, da zu vermuten ist, daß infolge der stärkeren Polarisation der Elektronenhüllen zwischen einem Hg^+-Ion und einem normalen Hg-Atom stärkere Anziehungskräfte wirken, als zwischen zwei normalen Hg-Atomen untereinander. So wäre es möglich, daß die zur Verfügung stehende Energie von 9,6 Volt zur Bildung eines Molekülions ausreicht. Solange keine ausreichende Bestätigung dieser Annahme vorliegt, wird diese zuletzt ausgesprochene Anschauung jedoch nur als Arbeitshypothese zu gelten haben.

Zusammenfassung.

1. Es wird bestätigt, daß die Photoionisation des Quecksilberdampfes quadratisch von dem äußerst schmalen Kern der Linie λ 2537 Å abhängt. Die Gültigkeit des quadratischen Gesetzes wird für Sättigungsdrucke zwischen etwa 0,002 mm Hg (19° C) und etwa 5 mm Hg (170° C) bestätigt.

2. Es wird eine Verstärkung der Ionisation durch Argonzusatz und eine Abnahme durch Wasserstoffzusatz beobachtet, wobei sich die Halbwertsdrucke des Wasserstoffs für die Ionisation als von der Größenordnung 10^{-2} mm Hg Wasserstoffdruck ergeben.

3. Die Beobachtungen zeigen lineare Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Zahl der vorhandenen Atome im $2\,^3P_0$-Zustand. Man wird annehmen müssen, daß die Ionisation durch Zusammenstoß eines metastabilen $2\,^3P_0$-Atoms mit einem $2\,^3P_1$-Atom zustandekommt.

4. Es wird die Arbeitshypothese vertreten, daß durch derartige Zusammenstöße Hg_2^+-Ionen erzeugt werden, die zu den beobachteten Ionenströmen Anlaß geben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes förderndes Interesse daran fühle ich mich Herrn Prof. J. Franck auf tiefste verpflichtet. Den Herren Professoren Foote und Mendenhall möchte ich auch an dieser Stelle für die wertvollen Mitteilungen über in ihren Instituten ausgeführte, zum Teil unpublizierte Experimente meinen herzlichsten Dank aussprechen. Den Herren Assistenten des Instituts, besonders Herrn Dr. Cario möchte ich für manchen guten Rat zu dieser Arbeit bestens danken.

Göttingen, II. Phys. Institut der Universität, Dezember 1926.

[1]) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922 und E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung der Ergodenhypothese.

Von **Paul Höflich** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Einleitung. — I. Einige Grundgedanken der physikalischen Statistik. Thermodynamische Analogien. — II. Die Grundgleichungen der statistischen Mechanik. Ergodische Systeme. — III. Die Ergoden- und Quasiergodenhypothese. — IV. Die „Ausschaltung der Ergodenhypothese". — V. Die Pseudoergodenhypothese. Problemstellung. — VI. Der Beweis. 1. Kreislinie und Strecke. 2. Kugelfläche. 3. Kugel von n Dimensionen. 4. Zylindermantel. 5. Zylinder von n Dimensionen. — VII. Die Energieflächen warmer Körper. 1. Starrer Körper. 2. Ideales Gas.

Einleitung.

Unter den in der physikalischen Statistik benutzten Hypothesen, die man in physikalische und wahrscheinlichkeitstheoretische einzuteilen pflegt [1]), ist die weitestgehende und zugleich bedenklichste die Ergodenhypothese, worunter man die Annahme versteht, daß ein mechanisches System im Laufe der Zeit alle mit seiner Gesamtenergie verträglichen Zustände annimmt. Ursprünglich von Maxwell und Boltzmann in die kinetische Gastheorie eingeführt, tritt sie, wenn auch nicht immer deutlich erkennbar, in allen Problemen der physikalischen Statistik an der Stelle in Funktion, wo es sich darum handelt, statistische Mittelwerte als relative Verweilzeiten zu deuten. Am Wesen dieser Annahme ändern die aus mathematischen oder physikalischen Gründen vorgenommenen Einschränkungen (Quasiergodenhypothese, Ergozonenhypothese) in begrifflicher Hinsicht nur wenig. Obgleich schon die Urheber der Ergodenhypothese gegen deren Verwendung Bedenken trugen, schien sie ihnen und anderen Autoren doch unentbehrlich. Auch Gibbs [2]), der zuerst die physikalische Statistik systematisch aufbaute, stellt sie seiner Theorie voran — mit keiner anderen Begründung als der, daß sich dadurch die Resultate am einfachsten ableiten lassen [3]). Das Unbefriedigende eines solchen Verfahrens vermied Einstein [4]), indem er unmittel

---

[1]) Vgl. P. und T. Ehrenfest, Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung der Mechanik. Enzykl. d. math. Wiss. IV, **32**, Nr. 1.

[2]) J. W. Gibbs, Statistische Mechanik, deutsch von E. Zermelo. Leipzig 1905.

[3]) Ebenda, 4. Kap.

[4]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **9**, 417, 1902; **11**, 170, 1903; **14**, 359, 1904; **33**, 1275, 1910.

bar von Zeitgesamtheiten ausging, — ohne jedoch die Anwendung kombinatorischer Formeln, die an räumliche Gesamtheiten gebunden ist, zu rechtfertigen.

R. v. Mises[1]) ist der Nachweis gelungen, daß die Ergodenhypothese und überhaupt jede ähnliche Annahme zum Aufbau der physikalischen Statistik nicht notwendig ist: Die rationelle Wahrscheinlichkeitsrechnung bietet die Mittel, die sich in den Gedankengängen der Ergodenhypothese bewegenden Vorstellungen in jedem einzelnen Falle durch logisch einwandfreie Überlegungen zu ersetzen.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Anwendung dieser neuen Theorie auf die Kinetostatistik des warmen Körpers dar, auf jenes Gebiet also, auf dem die klassische Ergodenhypothese erwachsen ist.

In den ersten beiden Abschnitten werden diejenigen Begriffe und Sätze entwickelt, die zur Aufstellung der Ergodenhypothese führen. Der dritte Abschnitt hat den Zweck, die physikalische und mathematische Seite der Ergodenhypothese und ihrer Abarten zu beleuchten. Im vierten Abschnitt wird die von Misessche Theorie in ihren Grundzügen kurz dargestellt. Der fünfte Abschnitt enthält die notwendige Untersuchung der physikalischen Grundlagen des in Rede stehenden Problems, nämlich allgemeine Betrachtungen über die Gestalt der Energiefläche und die Bewegung des Phasenpunktes. Der sechste Abschnitt bringt den Beweis des als Pseudoergodenhypothese bezeichneten Satzes, der die klassische Ergodenhypothese ersetzt. Schließlich werden im siebenten Abschnitt die Gleichungen der Energieflächen des starren Körpers und des idealen Gases aufgestellt.

Auf die Behandlung dieses Gegenstandes bin ich von Herrn Professor Dr. von Mises hingewiesen worden, der auch durch vielfache belehrende Anregungen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Für alles möchte ich meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle den ehrerbietigsten Dank aussprechen.

I. Einige Grundgedanken der physikalischen Statistik. Thermodynamische Analogien.

Die moderne atomistische Theorie — experimentell bestätigt durch die Brownsche Bewegung mikroskopisch kleiner Suspensionen — betrachtet einen Körper auch hinsichtlich seines thermischen Verhaltens

[1]) R. v. Mises, Ausschaltung der Ergodenhypothese in der physikalischen Statistik. Phys. ZS. **21**, 225 (I) und 256 (II), 1920.

als rein mechanisches System. Aus dieser Betrachtungsweise ergibt sich dann die Aufgabe, die phänomenologische Thermodynamik aus mechanischen Gesetzen zu erklären. Clausius, Maxwell und Boltzmann gelang es — wenigstens hinsichtlich der Gase — Begriffe wie Druck, Temperatur, Entropie, sowie gewisse damit im Zusammenhang stehende Prozesse, z. B. Temperaturausgleich, Diffusion, Wärmeleitung kinetisch zu deuten. Wärme ist nach der kinetischen (oder dynamischen) Theorie der Materie die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, deren Geschwindigkeit der Temperatur entspricht. Der Druck eines Gases resultiert aus dem elastischen Aufprall der Moleküle auf die einschließenden Wände. Unter solchen Umständen kann natürlich der Druck einer energetisch abgeschlossenen Gasmenge nirgends konstant sein; desgleichen ist der Zustand eines exakten Wärmegleichgewichts unmöglich. Vielmehr ergeben sich solche makroskopischen Erscheinungen — auf Grund eines psychophysischen Erfahrungssatzes (Gesetz von Talbot) — als zeitliche Mittelwerte vieler Mikrozustände, deren Einzelbeobachtung sich den physikalischen Meßmethoden entzieht. Die Berechnung dieser Zeitmittel geschieht nun — aus später zu erörternden Gründen — auf dem Umweg über räumliche Mittelwerte (Scharmittel, Zahlmittel). Man verfolgt z. B. ein einzelnes Molekül eine sehr lange Zeit hindurch (Zeitgesamtheit); daneben beobachtet man in einem Zeitpunkt eine sehr große Zahl gleichartiger Moleküle (Raumgesamtheit). Und nun bildet man sowohl den zeitlichen als auch den räumlichen Mittelwert, beispielsweise der kinetischen Energie eines Moleküls. Daß beide Werte gleich sind, ist nicht etwa selbstverständlich, sondern beruht auf der Annahme (Ergodenhypothese „im weiteren Sinne"), daß die relative Verweilzeit eines Moleküls in einem in bestimmter Weise abgegrenzten Zustandsgebiet $\mathfrak{G}$ übereinstimmt mit der relativen Häufigkeit der in einem Zeitpunkt in $\mathfrak{G}$ anzutreffenden Moleküle des betrachteten Systems. Wird aber letzteres als Individuum angesehen, dessen Zustandsänderungen dann die Zeitgesamtheit bilden, so ist die zum Vergleich heranzuziehende Raumgesamtheit erst zu konstruieren: Man fingiert eine Schar koexistierender Systeme, die in den essentiellen (die materielle und dynamische Struktur betreffenden) Bestimmungen mit dem gegebenen System übereinstimmen, in den akzidentellen (den Anfangszustand betreffenden) aber untereinander verschieden sind. Auf diese „virtuelle" Gesamtheit wendet man dieselben Überlegungen wie auf reale Gesamtheiten an; d. h. man nimmt für einen Zeitpunkt eine Statistik über die Merkmale (Mikrozustände, Phasen) der Systemexemplare auf und bestimmt hieraus das Scharmittel. Vermöge

solcher (von Maxwell „statistisch“ genannter) Untersuchungen fand Boltzmann u. a., daß der Zustand des Wärmegleichgewichts der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung

$$\varphi(c^2) = \text{const}\, c^2 e^{-h^2 c^2}$$

entspricht.

Die physikalische Statistik besteht also in einer Verknüpfung der Gesetze der Mechanik mit denen der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Eine solche Theorie mechanischer Systeme führt dann, wenn man von spezialisierenden Annahmen über die essentiellen Bestimmungen absieht, zu einer „allgemeinen Kinetik“ [P. Hertz] [1]); sie ist von Gibbs als „statistische Mechanik“ zu einer selbständigen Disziplin ausgebaut worden, deren Anwendungsgebiet nicht mehr mit der kinetischen Deutung thermodynamischer Erscheinungen erschöpft ist, sondern, um Beispiele zu nennen, in die Strahlungstheorie und die Elektronenforschung übergreift.

Zu dem im Vorangegangenen verwandten Begriff eines „energetisch abgeschlossenen“ (isolierten, sich selbst überlassenen) Systems ist zu bemerken, daß es sich dabei nur um eine Idealisierung handelt. Denn in der Natur gibt es — vom Universum abgesehen — keine derartigen Systeme. Es läßt sich nicht einmal eine Isolierung, die den idealen Fall annähernd verwirklicht, eine so lange Zeit hindurch aufrecht erhalten, wie es eine genügend genaue Berechnung des Zeitmittels (das eigentlich über eine unendlich lange Zeit erstreckt werden sollte) erforderlich macht. Aber die physikalische Statistik hat es ausschließlich mit idealisierten Systemen zu tun. Im weiteren Verlauf der Untersuchung werden deshalb auch die Moleküle als materielle Punkte behandelt; die Berechtigung hierzu ergibt sich aus dem Umstand, daß die Abmessungen der Moleküle verschwindend klein gegen deren mittlere Weglängen sind. Eine andere Betrachtungsweise erscheint auch hoffnungslos, nachdem die neuere Atomtheorie seit Bohr die komplizierte Struktur der Moleküle sowie die Existenz intramolekularer Vorgänge aufgezeigt hat. Damit hat auch der in der Boltzmannschen Gastheorie grundlegende Clausiussche Stoßzahlansatz, der die Moleküle als starre elastische Kugeln voraussetzt, seine Berechtigung verloren. Diese Lücke kann, wie man sieht, nur durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ausgefüllt werden.

Es soll auch nicht mit Stillschweigen übergangen werden, daß die Unterstellung molekularer Systeme unter die Gesetze der klassischen Mechanik nicht unbedenklich ist. Es wäre nämlich möglich, daß diese Sätze nur den Charakter von Grenzgesetzen hätten, die zwar für große

[1]) P. Hertz, Statistische Mechanik (in „Weber und Gans, Rep. d. Phys.“).

Massen und kleine Kraftfelder, wie sie in der Physik der sichtbaren Welt eine Rolle spielen, Gültigkeit hätten, auf molekulare Prozesse dagegen (kleine Massen, große Kraftfelder) in Strenge nicht zuträfen. Es gehört zu den Vorzügen der von Misesschen Theorie, daß sie das Eingehen auf den Mechanismus des ins Auge gefaßten Systems entbehrlich macht. So ist in der vorliegenden Arbeit im wesentlichen nur das Prinzip der Erhaltung der Energie (Existenz einer Energiefläche) benutzt. Dabei handelt es sich allerdings lediglich um die Ableitung derjenigen Ergebnisse, die bisher nur durch die Einführung der Ergodenhypothese gewonnen werden konnten. Zur Lösung einer speziellen Aufgabe ist natürlich auch der mechanische Ansatz zu berücksichtigen. Diejenigen Sätze der Mechanik, die dem hier zu behandelnden Problem zugrunde liegen, werden im nächsten Abschnitt entwickelt.

II. Die Grundgleichungen der statistischen Mechanik, insbesondere der Kinetostatistik des Gasmodells. Ergodische Systeme.

Das zu betrachtende abgeschlossene und ganz im Endlichen liegende mechanische System bestehe aus N gleichartigen Molekülen von je r Freiheitsgraden, besitze also $n = r \cdot N$ Freiheitsgrade. Seine Energie ε soll endlich und von Null verschieden sein.

Die generalisierten Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_n$ bestimmen die Konfiguration, die generalisierten Impulse

$$p_i = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{q}_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

die Geschwindigkeitsverteilung, alle $2n$ Daten zusammen (die Phasenvariablen) den Zustand (die Phase) des Systems.

Werden die Phasenvariablen als kartesische Koordinaten im $(2n)$-dimensionalen Raume (Phasenraum) gedeutet, so wird jede Phase durch einen Punkt (Phasenpunkt) oder auch durch einen $(2n)$-dimensionalen Ortsvektor (Phasenvektor) repräsentiert. Die kontinuierliche Phasenänderung erscheint dann als eine (eindimensionale) Kurve (Phasenbahn). Die Geschwindigkeit des Phasenpunkts wird als Phasengeschwindigkeit bezeichnet.

Die potentielle Energie ε_q hängt nur von den Lagenkoordinaten q_i ab, die kinetische Energie ε_p auch von den Impulsen p_i; d. h.:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_q &= \varepsilon_q(q_1, \ldots, q_n), \\ \varepsilon_p &= \varepsilon_p(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n), \\ \varepsilon &= \varepsilon_q + \varepsilon_p = \varepsilon(q, p). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die Bewegung des Phasenpunkts wird durch die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i} \end{aligned}\right\} \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{2}$$

bestimmt. Hieraus ergibt sich sofort die Phasengeschwindigkeit

$$\left.\begin{aligned} &\sqrt{\dot{q}_1^2 + \cdots + \dot{q}_n^2 + \dot{p}_1^2 + \cdots + \dot{p}_n^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_n}\right)^2} \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

$$|\dot{\mathfrak{r}}| = |\operatorname{grad} \varepsilon| = |\nabla \varepsilon|. \tag{3b}$$

Die Integration der $2n$ Gleichungen (2) geschieht dadurch, daß man mit einer von ihnen, z. B. der letzten, die anderen dividiert; derart erhält man $2n - 1$ zeitfreie Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{dq_i}{dp_n} &= -\frac{\partial p_n}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \\ \frac{dp_i}{dp_n} &= \frac{\partial p_n}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1), \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

die ebenso viele zeitfreie Integrale

$$\varphi_i(q, p) = c_i \quad (i = 1, 2, \ldots, 2n - 1), \tag{5}$$

wo die c_i Konstanten bedeuten, liefern. Die letzte der Gleichungen (2), welche die Zeit nur als Differential enthält, besitzt eine Lösung von der Form

$$\varphi_{2n}(q, p) = t + c_{2n}. \tag{6}$$

Die Gleichungen (5) bedeuten die Erhaltung der Energie, des Impulses, der Drehmomente usw.; es sei

$$\varphi_1(q, p) = \varepsilon(q, p) = c_1. \tag{7}$$

Geometrisch bedeuten die $2n - 1$ Gleichungen (5) eine Schar $(2n - 1)$-dimensionaler Hyperflächen. Der eindimensionale Schnitt der Energiehyperfläche $\varepsilon = c_1$ mit den $2n - 2$ anderen $\varphi_2 = c_2, \ldots, \varphi_{2n-1} = c_{2n-1}$ ist die Phasenbahn, auf der sich der Phasenpunkt gemäß (6) bewegt.

Der Inbegriff der nacheinander durchlaufenen Phasen nebst der jeder Phase zukommenden Zeitdauer ist die als gegeben anzusehende Zeitgesamtheit. Die daneben zu betrachtende virtuelle Gesamtheit ist eine Schar von Phasenpunkten, die alle den Gleichungen (2) gehorchen.

Die Bewegung dieser Punktmenge ist nun analog derjenigen einer inkompressiblen Flüssigkeit (hydrodynamisches Analogon). Bildet man nämlich aus (2) die zweiten partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial q_i \partial p_i} = \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

und addiert sie, so erhält man die Volumendilatationsgeschwindigkeit

$$\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0, \tag{8a}$$

$$\operatorname{div} \dot{\mathfrak{r}} = \nabla \dot{\mathfrak{r}} = 0. \tag{8b}$$

Und das ist die Inkompressibilitätsbedingung einer $(2n)$-dimensionalen Strömung. Daraus folgt die Konstanz der räumlichen Phasendichte ϱ in der Zeit

$$\frac{d \varrho (q, p)}{dt} = 0; \tag{9}$$

ferner die Erhaltung des durch die Ungleichungen

$$\begin{aligned} q_i' &< q_i < q_i'' \\ p_i' &< p_i < p_i'' \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

definierten Phasenvolumens:

$$\Delta \tau = \int_{q_1'}^{q_1''} \cdots \int_{p_n'}^{p_n''} d q_1 \ldots d p_n = \text{const.} \tag{10}$$

Diese Form der Stationaritätsbedingung heißt der Satz von Liouville.

Eine ähnliche Beziehung gilt für eine flächenhafte Verteilung: Liegen die Phasenpunkte alle zwischen den beiden Hyperflächen $\varepsilon = \varepsilon'$ und $\varepsilon = \varepsilon' + \Delta \varepsilon'$, so folgt aus dem Liouvilleschen Satz, wenn man zur Grenze $\Delta \varepsilon' = 0$ übergeht, für ein Flächenelement Δs:

$$\frac{\Delta s}{|\nabla \varepsilon|} = \text{const.} \tag{11}$$

(modifizierter Liouvillescher Satz).

Gemäß (9) ist $\varrho (q, p)$ konstant längs jeder einzelnen Phasenbahn die ihrerseits durch die Größen $\varepsilon, \varphi_2, \ldots, \varphi_{2n-1}$ bestimmt wird; mithin ist

$$\varrho (q, p) = F (\varepsilon, \varphi_2, \ldots, \varphi_{2n-1}), \tag{12}$$

wobei F eine eindeutige Funktion ihrer Argumente bedeutet. Analog ergibt sich für die Flächendichte σ:

$$\sigma (q, p) = \frac{F (\varepsilon, \varphi_2, \ldots, \varphi_{2n-1})}{|\nabla \varepsilon|}. \tag{13}$$

Die Beziehungen (12) und (13) stellen die hinreichende und notwendige Bedingung für die Stationarität der Verteilung der Phasenpunkte im Phasenraum (Stereogesamtheit) bzw. auf der Energiefläche (Flächengesamtheit) dar.

Es wäre nun denkbar, daß die Konstanten $c_2, \ldots, c_{2n-1}$ alle gleich sind. Dann fallen die Phasenbahnen in eine einzige zusammen, und diese geht durch jeden Punkt der Energiefläche; ähnlich wie eine ungeschlossene Loxodrome (mit irrationaler Windungszahl) auf einem Torus diesen überall dicht bedeckt[1]). Ein derartiges System heißt nach Boltzmann ergodisch. Die ergodische Dichte, die mit ϱ^* bzw. σ^* bezeichnet werde, ist also

$$\varrho^* = F(\varepsilon) \tag{14}$$

bzw.

$$\sigma^* = \frac{\text{const}}{|\nabla \varepsilon|}. \tag{15}$$

Die letzte Konstante ergibt sich aus der Bedingung

$$\int \sigma^* \, ds = C,$$

wenn C das Volumen der Phasenpunktmenge bedeutet, zu

$$\frac{C}{\int \frac{ds}{|\nabla \varepsilon|}};$$

damit wird

$$\sigma^* = \frac{C}{|\nabla \varepsilon| \int \frac{ds}{|\nabla \varepsilon|}}. \tag{15a}$$

Gibbs[2]) operiert mit einer speziellen ergodischen Dichte, deren Logarithmus („Wahrscheinlichkeitsexponent") eine lineare Funktion der Energie ist:

$$\varrho^* = C \cdot e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}}, \tag{16}$$

wo ψ und Θ Konstanten sind; ψ ist die mittlere „äußere Energie" (von zugelassenen äußeren Kräften, z. B. der Gravitation, herrührend), Θ, der „Modul der Verteilung", ist der absoluten Temperatur proportional. Eine solche Stereogesamtheit heißt „kanonisch in der Phase verteilt". Flächengesamtheiten, die sich, wie schon ein Vergleich der Ausdrücke (10) und (11) zeigt, analytisch komplizierter verhalten,

[1]) Vgl. H. Weyl, Über die Gleichverteilung der Zahlen mod. Eins. Math. Ann. 77, 313, 1916, Satz 6.

[2]) l. c., 4. Kap.

behandelt Gibbs[1]) ebenfalls mittels einer kanonischen Verteilungsdichte, die er proportional zu

$$e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}}$$

setzt, wobei ω und ε' Konstanten sind; indem ω unbegrenzt abnimmt, bleibt die Dichte im Grenzfall nur noch für $\varepsilon = \varepsilon'$ von Null verschieden. Derartige Gesamtheiten heißen „mikrokanonisch in der Phase verteilt".

Daß die mechanischen Systeme ergodische Systeme sind, ist der Inhalt der Ergodenhypothese. Ihr Zweck ist es, folgende Schlußweise zu ermöglichen: Bedeuten $\overline{\varphi}^{(s)}$ das Scharmittel und $\overline{\varphi}^{(t)}$ das Zeitmittel einer Phasenfunktion $\varphi(q, p)$ (z. B. der kinetischen Energie), also

$$\overline{\varphi}^{(s)} = \frac{\int \varphi \sigma \, ds}{\int \sigma \, ds} = \frac{1}{C} \int \varphi \sigma \, ds, \tag{17}$$

$$\overline{\varphi}^{(t)} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \varphi \, dt, \tag{18}$$

so wird

$$\overline{\overline{\varphi}^{(s)}}^{(t)} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \overline{\varphi}^{(s)} dt = \overline{\varphi}^{(s)},$$

weil $\overline{\varphi}^{(s)}$ von der Zeit unabhängig ist; ferner gilt

$$\overline{\overline{\varphi}^{(s)}}^{(t)} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left\{ \frac{1}{C} \int \varphi \sigma \, ds \right\} dt = \overline{\overline{\varphi}^{(t)}}^{(s)}$$

für jede stationäre Verteilung (13). Ist nun noch $\sigma = \sigma^*$ eine ergodische Dichte, so kommt

$$\overline{\overline{\varphi}^{(s)}}^{(t)} = \frac{1}{C} \int \sigma^* \overline{\varphi}^{(t)} \, ds = \overline{\varphi}^{(t)}.$$

Dann also besteht die Gleichungskette

$$\overline{\varphi}^{(t)} = \overline{\overline{\varphi}^{(s)}}^{(t)} = \overline{\overline{\varphi}^{(t)}}^{(s)} = \overline{\varphi}^{(s)}; \tag{19}$$

d. h.: Für ein ergodisches System stimmt das Zeitmittel einer Phasenfunktion mit dem Scharmittel überein.

---

[1]) l. c., 10. Kap.

III. Die Ergoden- und Quasiergodenhypothese.

Die gegen die Ergodenhypothese zu erhebenden Einwände knüpfen zweckmäßig an die drei Formulierungen an, in denen sich jene aussprechen läßt:

Physikalische Fassung: „Ein mechanisches System nimmt im Laufe der Zeit alle mit seiner Gesamtenergie verträglichen Zustände an". Es ist jedoch bisher kein Beispiel eines ergodischen Systems bekannt. Daß sich etwa die Moleküle eines abgeschlossenen Gasquantums auch einmal alle in einem Teil des zur Verfügung stehenden Volumens aufhalten, ist zwar nicht undenkbar, aber durch keine Beobachtung auch nur angenähert bestätigt; die beobachtbaren Dichteschwankungen halten sich vielmehr in sehr engen Grenzen. Von dem trivialen und physikalisch bedeutungslosen Fall des „eindimensionalen Systems" (ein Punktmolekül, das sich auf einer Strecke, an deren Enden es reflektiert wird, bewegt) ist hierbei abzusehen.

Analytische Fassung [vgl. II., (15a)]: „Die Phasendichte ist durch den absoluten Betrag des Energiegradienten eindeutig bestimmt". Die aus dieser Festsetzung folgende Gleichheit von Zeit- und Scharmittel führt zu der Beziehung:

$$\frac{1}{2} p_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} = \frac{1}{2} \frac{\int dq_1 \dots dp_n}{\int \frac{ds}{|\nabla \varepsilon|}} = \text{const}\,^{1}).$$

Das ist der Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie (Äquipartitionstheorem): „Die mittlere kinetische Energie ist für alle (translatorische und rotatorische) Freiheitsgrade des Systems gleich." Und dieser Satz führt in der Theorie der spezifischen Wärme bei niederen Temperaturen zu Widersprüchen mit der Erfahrung und in der Theorie der Hohlraumstrahlung sogar zu unmöglichen Resultaten. Danach kann von einer Allgemeingültigkeit der Ergodenhypothese nicht mehr die Rede sein.

Geometrische Fassung: „Die Phasenbahn geht durch jeden Punkt der Energiefläche". Auf Grund mengentheoretischer Überlegungen haben A. Rosenthal[2]) und M. Plancherel[3]) die Unmöglichkeit dieses Satzes nachgewiesen. Das läßt sich auch — unabhängig von diesen beiden

[1]) Eine besonders einfache Ableitung dieser Formel stammt von D. Hilbert; s. P. Hertz, l. c.

[2]) A. Rosenthal, Beweis der Unmöglichkeit ergodischer Gassysteme. Ann. d. Phys. **42**, 796, 1913.

[3]) M. Plancherel, Beweis der Unmöglichkeit ergodischer mechanischer Systeme. Ebenda **42**, 1061, 1913.

Beweisen — durch folgende Erwägung ungefähr einsehen: Die beiden Mengen der ∞^{2n-1} Punkte der Energiefläche und der ∞^1 Punkte der Phasenbahn sind zwar äquivalent[1]) im Sinne der Mengenlehre, lassen sich aber nicht eindeutig und stetig aufeinander beziehen; die abbildende Kurve durchsetzt sich nach Art der Peanoschen Kurve (überall stetig, nirgends differenzierbar). Andererseits ordnen die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen [II, (2)] jedem Punkt der Energiefläche eine bestimmte Richtung zu; die Phasenbahn besitzt also keine mehrfachen Punkte (überall differenzierbar). Somit kann sie nicht durch jeden Punkt der Energiefläche gehen. Dagegen wäre es möglich, daß sie nach Art der ungeschlossenen Torusloxodromen jedem Flächenpunkt beliebig nahe kommt. Diese Kurve schneidet jeden Meridionalkreis in Punkten, die überall gleichmäßig dicht[2]) liegen. Diese Punktmenge ist äquivalent der Menge der Rationalzahlen, ist also abzählbar; die Menge aller Kreispunkte dagegen ist von der Mächtigkeit des Kontinuums. Jedoch kommt die Loxodrome jedem Punkt der Oberfläche beliebig nahe.

Im Einklang hiermit steht die von P. und T. Ehrenfest[3]) aufgestellte Quasiergodenhypothese, die nur verlangt, daß das mechanische System jedem der möglichen Zustände beliebig nahe kommt. Diese Formulierung ist wenigstens logisch nicht anfechtbar, wie A. Rosenthal[4]) gezeigt hat. Hierbei mag angemerkt werden, daß sich die Quasiergodenhypothese nicht etwa mit dem ähnlich lautenden „Wiederkehrsatz“ von H. Poincaré[5]) deckt[6]), auf den E. Zermelo[5]) seinen „Wiederkehreinwand“ gegen die (scheinbare) Irreversibilität thermodynamisch-mechanischer Prozesse stützte: „Ein abgeschlossenes mechanisches System muß nach Verlauf einer endlichen Zeit einem schon einmal durchlaufenen Zustand beliebig nahe kommen.“ Nennt man einen Punkt der Energiefläche, dem die Phasenbahn, nachdem sie durch ihn hindurchgegangen ist, beliebig nahe kommt, einen Wiederkehrpunkt und einen Punkt, der diese Eigenschaft nicht hat, Nichtwiederkehrpunkt, so gilt, wie Zermelo[7])

---

[1]) Nicht, wie A. Szarvassi (Über die Grundlagen der statistischen Mechanik. Wien. Denkschr. **95**, 360, 1918, Fußnote 1) angibt, von verschiedener Mächtigkeit; denn alle Kontinua sind äquivalent.

[2]) Vgl. H. Weyl, l. c., Sätze 1 u. 2.

[3]) l. c., Fußnoten 89a, 90, 93.

[4]) A. Rosenthal, Aufbau der Gastheorie mit Hilfe der Quasiergodenhypothese. Ann. d. Phys. **43**, 894, 1914.

[5]) Vgl. z. B. P. u. T. Ehrenfest, l. c. oder P. Hertz, l. c.

[6]) Wie A. Wassmuth (Statistische Mechanik, Braunschweig 1915, 1. Kap.) annimmt.

[7]) Siehe P. Hertz, l. c.

noch gezeigt hat, der Satz, daß die Wiederkehrpunkte überall dicht liegen. Und C. Carathéodory[1]) beweist weiter, daß die Menge der Nichtwiederkehrpunkte überall das Volumen Null hat. Aber dabei könnte die Phasenbahn einen Teil der Energiefläche freilassen, im Gegensatz zur Forderung der Quasiergodenhypothese.

Mit den Vorstellungen der Quantentheorie ist die Quasiergodenhypothese überhaupt unvereinbar. Eine zweckentsprechende Modifikation ist die von A. Szarvassi[2]) formulierte (der engeren Ergodenhypothese verwandte) Ergozonenhypothese.

IV. Die „Ausschaltung der Ergodenhypothese".

Als „Ergodenhypothese im weiteren Sinne" bezeichnet R. v. Mises[3]) „jede Annahme, die gestattet, den für irgend eine konstruierte Gesamtheit auf kombinatorischem Wege errechneten Wert einer relativen Häufigkeit hinterher zu deuten als die relative Zeitdauer beim wirklichen Ablauf der Bewegung eines bestimmten mechanischen Systems".

Nun ist es jedoch unerläßlich, Zeitgesamtheiten und virtuelle (oder Raum-) Gesamtheiten in Beziehung zu setzen. Denn nur die letzteren sind wahrscheinlichkeitstheoretischen Untersuchungen zugänglich, während allein zeitliche Mittelwerte eine physikalische Bedeutung haben.

Geht man zur Erreichung dieses Zieles von einer „ergodischen" Annahme aus, so wird folgender Widerstreit offenbar: Die so gewonnenen Resultate tragen den Charakter physikalischer Gesetzmäßigkeiten. Andererseits verlangt das Kausalitätsprinzip der Mechanik (Determinationspostulat) die eindeutige Bestimmtheit des Bewegungsablaufs durch den Anfangszustand vermöge der mechanischen Gleichungen. Diesen Zwiespalt der Auffassungen löst R. v. Mises zugunsten des (allerdings einzuschränkenden) Determinationspostulats, indem er zunächst die physikalische Statistik unter die Wahrscheinlichkeitsrechnung einordnet. Augenscheinlich wird dadurch der oben gekennzeichnete Widerstreit vermieden. Die Wahrscheinlichkeitsaussagen sollen ja nur dort, wo die Unkenntnis des Anfangszustandes und aller Nebenbedingungen die Verwendung des mechanischen Ansatzes ausschließt, diesen ergänzen, nicht aber mit ihm konkurrieren. Aus der durchgängigen Anwendung wahrscheinlichkeitstheoretischer Überlegungen entspringt überdies der Vorteil, daß auf die spezielle Struktur des Systems (z. B. Ge-

[1]) Siehe P. Hertz, l. c.
[2]) l. c. S. 420.
[3]) l. c. I.

stalt der Moleküle, Dynamik des Stoßvorganges) nicht eingegangen zu werden braucht. Überhaupt sind mechanische Betrachtungen nur insoweit heranzuziehen, als sie der Zufallsartigkeit der Bewegungsänderung in gewissen „Verzweigungsstellen" (Störungen des normalen Bewegungsablaufs) Rechnung tragen. Damit aber den nach diesem Verfahren gefundenen Ergebnissen ein objektiver Wert beigemessen werden kann, ist es nötig, das Determinationspostulat in einer Weise abzuändern, die schon durch einen typischen Fall der Grobmechanik, nämlich das Galtonsche Brett, nahegelegt wird: Die Differentialgleichungen der Bewegung liefern in singulären Zeitpunkten (jedesmal, wenn die Kugel auf einen Nagel trifft) keine eindeutige Lösung; dagegen besteht das wahrscheinlichkeitstheoretisch errechnete Resultat zu Recht. Dementsprechend postuliert R. v. Mises folgende Determinierung: „Die Bewegung verläuft „regulär" im Sinne der mechanischen Differentialgleichungen, bis auf einzelne, immer wiederkehrende singuläre Zeitpunkte, in denen Verzweigungen der regulären Lösung eintreten. Der Ablauf der Bewegung eines derartigen (idealisierten) Systems wird durch die mechanischen Gleichungen nicht eindeutig bestimmt und genügt hinsichtlich der durch die Verzweigungspunkte gesetzten Unbestimmtheiten erfahrungsgemäß den Ergebnissen der rationellen Wahrscheinlichkeitsrechnung."

Das Charakteristische der Methode selbst besteht in der Gegenüberstellung zweier gleichberechtigter Gesamtheiten, aus denen dann geeignete Kollektivs abzuleiten sind. Die einzigen Voraussetzungen, die gemacht werden müssen (denn die Wahrscheinlichkeitsrechnung lehrt nur, aus gegebenen Wahrscheinlichkeiten neue abzuleiten), sind durchaus plausible Annahmen über die den Ausgangsgesamtheiten beizulegenden Verteilungen; in der Regel werden diese in der Gleichmöglichkeit primitiver Vorgänge (z. B. Richtungsänderungen), höchstens aber in einer nicht weiter spezialisierten funktionalen Abhängigkeit von dem Merkmal des Vorganges (z. B. Größe der Lagenänderung) bestehen.

Die Fruchtbarkeit dieser neuen Theorie, die der physikalischen Statistik erst ein gesichertes Fundament verleiht, zeigt v. Mises an der Planckschen Strahlungstheorie und an der Thorie der Brownschen Bewegung.

V. Die Pseudoergodenhypothese. Problemstellung.

Die weiteren Darlegungen verfolgen den Zweck, im Rahmen der v. Misesschen Theorie die Verhältnisse in der Kinetostatistik des warmen Körpers da klarzustellen, wo bislang die Verwendung der Ergoden-

hypothese bzw. der Quasiergodenhypothese unvermeidlich schien. Es soll also die Berechtigung zur Identifizierung relativer Häufigkeiten mit relativen Verweilzeiten nachgewiesen werden. Auf Grund des modifizierten Determinationspostulats genügt es, eine erdrückende Wahrscheinlichkeit für den durch die ergodische Vorstellung geforderten Sachverhalt herzuleiten, d. h. den Satz zu beweisen:

Es ist mit überwiegender Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß ein mechanisches System im Laufe der Zeit allen mit seiner Gesamtenergie verträglichen Zuständen beliebig nahe kommt.

Die äußere Ähnlichkeit dieser Formulierung mit der Quasiergodenhypothese könnte die — auf einen Vorschlag von R. v. Mises zurückgehende — Bezeichnung „Pseudoergodenhypothese" rechtfertigen.

Die Bildung der den Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zugrunde zu legenden Kollektivs geschieht zweckmäßig in geometrischen Formen: Der auf der Energiefläche laufende Phasenpunkt werde in äquidistanten Zeitpunkten beobachtet. Die Lagen, die der Phasenpunkt zu den Beobachtungszeiten einnimmt, sollen Spurpunkte genannt werden; sie verteilen sich also diskontinuierlich über die Energiefläche. Mit diesen Bezeichnungen läßt sich der zu beweisende Satz so aussprechen: „Es ist fast sicher, daß die Spurpunkte die Energiefläche überall dicht bedecken".

Die über die Ausgangswahrscheinlichkeit — d. i. die Wahrscheinlichkeit einer Phasenänderung nach Größe und Richtung — zu machenden Annahmen dürfen, um plausibel zu sein, keinesfalls mit den mechanischen Gesetzen im Widerspruch stehen. Deshalb sei folgende Erwägung vorangestellt:

Das ins Auge gefaßte System liege ganz im Endlichen, und seine (konstante) Gesamtenergie sei endlich und von Null verschieden. Aus diesen — in der Natur der Sache gelegenen — Voraussetzungen folgt sogleich, daß die Phasenvariablen q_i, p_i beschränkt sind. Die Energiefläche muß also ganz im Endlichen liegen. Der kinetische Anteil der Totalenergie ist a priori vorhanden. $\varepsilon(q, p)$ hängt also gewiß von den Impulsen p_i ab. Dagegen ist es möglich, daß einige, oder auch alle, q_i in der Energiegleichung nicht explizite auftreten (zyklische Systeme). Es sind demnach zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Funktion $\varepsilon(q, p)$ von allen ihren Argumenten abhängt oder nicht.

Im ersten Falle sind alle partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}, \qquad \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

von Null verschieden; dadurch bleiben Singularitäten ausgeschlossen. Nimmt man noch an, daß für jedes Molekül alle Bewegungsrichtungen und alle Lagen gleichmöglich sind, so folgt, daß bei geeigneter Wahl des Koordinatenursprungs die Energiefläche den Nullpunkt allseitig regulär umschließt. Weiter kann man aus dem „Umkehrsatz", der die Gleichmöglichkeit eines mechanischen Prozesses in einander entgegengesetzten Richtungen festlegt [Loschmidts[1]) „Umkehreinwand" gegen die (scheinbare) Unumkehrbarkeit thermodynamisch-mechanischer Prozesse], schließen, daß $\varepsilon(q, p)$ eine gerade Funktion aller ihrer Argumente ist, d. h.: daß die Energiefläche eine Mittelpunktsfläche ist (vgl. VII, 1).

Der Abstand zweier aufeinander folgender Spurpunkte — die „Sprunglänge" — wird im allgemeinen der Phasengeschwindigkeit $|\nabla \varepsilon|$ [vgl. II, (3)] proportional sein. Nur wenn der absolute Betrag des Energiegradienten konstant ist, wie es für die Kugel zutrifft, ist die Phasengeschwindigkeit unabhängig von der Lage des Phasenpunktes auf der Energiefläche. Und dann erscheint es berechtigt, gleich große Sprunglängen als gleichwahrscheinlich zu betrachten. Aus diesem Grunde nehmen wir als Maß für die Größe einer Phasenänderung den Winkel der beiden Phasenvektoren zu Beginn und am Ende des Beobachtungsintervalls. Diese Maßfestsetzung gestattet, an Stelle der Phasenpunkte deren zentralprojektive Bilder auf der um den Nullpunkt gelegten Einheitskugel zu betrachten. Die Richtungsänderungen bleiben bei dieser Abbildung natürlich invariant.

Damit sind die Ausgangswahrscheinlichkeiten gegeben: Die Wahrscheinlichkeit $v(x)$ einer Sprunglänge x des Bildpunktes auf der Kugelfläche hängt nur von x ab, und alle Sprungrichtungen sind gleichwahrscheinlich.

Im zweiten Falle ist die Energiefläche ein $(2n)$-dimensionaler Zylinder $(2n-s)$-ter Stufe, wenn s die Anzahl der nicht explizite vorkommenden q_i ist (vgl. VII, 2). Die Begrenzung des Zylinders ist durch diejenige des betrachteten Systems im dreidimensionalen Raum bestimmt. An Stelle des gegebenen Zylinders betrachten wir, aus denselben Gründen wie eben, einen geraden sphärischen Bildzylinder, an dessen Begrenzungen der laufende Punkt nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz zurückgeworfen werde.

Entsprechend der hier vorliegenden scharfen Trennung von Leitfläche [bestimmt durch die Bedingung $\varepsilon(p, q) = \text{const}$] und den dazu

[1]) Vgl. z. B. P. u. T. Ehrenfest, l. c. oder P. Hertz, l. c.

senkrechten Erzeugenden (deren Längen durch die Variabilitätsbereiche des zyklischen Koordinaten gegeben sind) sollen zwei voneinander unabhängige Verteilungen angenommen werden: Die Wahrscheinlichkeit einer Sprunglänge x parallel der Leitkugel sei wie im vorigen Falle durch $v(x)$ gegeben, die Wahrscheinlichkeit einer reflexionslosen Sprunglänge y senkrecht dazu sei $w(y)$.

Zu beweisen ist nun, daß nach unendlich vielen Sprüngen des Phasenpunkts dessen Spurpunkte die Kugeloberfläche bzw. den Zylindermantel erwartungsgemäß überall gleichmäßig dicht bedecken.

VI. Der Beweis.

Wir erbringen den Beweis zunächst für die Kreislinie; dieser Satz wird die Grundlage für alle weiteren Schlüsse. Hierbei erledigt sich auch der Fall der Strecke, der bei der Behandlung des Zylinders benutzt wird. Den nächsten Schritt bildet der Übergang zur dreidimensionalen Kugel, den wir mit Hilfe eines von Herrn Prof. W. Blaschke-Hamburg freundlichst mitgeteilten Beweisgedankens ausführen; in analoger Weise vollziehen wir den Übergang von der $(n-1)$- zur n-dimensionalen Kugel. Damit haben wir (durch Induktionsschluß) die Allgemeingültigkeit des Satzes gezeigt. Im dritten Teil behandeln wir den dreidimensionalen und — in der gleichen Weise — den mehrdimensionalen Zylinder.

1. Die Kreislinie und die Strecke.

Das erste Ausgangskollektiv (virtuelle Gesamtheit) besteht aus den „Phasenpunkten", die auf der Kreisperipherie („Energiefläche") verteilt sind, als Elementen; Merkmal eines Elements ist seine Lage auf der Peripherie. Für den einzelnen Punkt soll jede überhaupt mögliche Lage gleichwahrscheinlich sein.

Das hieraus abzuleitende Kollektiv hat zum Element die Gesamtheit der n Punkte; das Merkmal besteht in der Anzahl der in einem Intervall von der Länge l liegenden Punkte. Augenscheinlich liegt hier das Bernoullische Problem vor: Wird die Länge der Peripherie gleich der Einheit angenommen, so ist die Grundwahrscheinlichkeit l, der Mittelwert $n.l$. Demgemäß ist der Erwartungswert der relativen Häufigkeit der in das Intervall fallenden Punkte gleich l. Nach dem Bernoullischen Theorem strebt die relative Häufigkeit mit wachsendem n dem Erwartungswert zu. Bezeichnet also $\mathfrak{Q}_n(l-\varepsilon, l+\varepsilon)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die erwähnte relative Häufigkeit

zwischen den Grenzen $l + \varepsilon$ und $l - \varepsilon$ liegt, wobei unter ε eine beliebige aber feste Zahl zu verstehen ist, so ist

$$\lim_{n \to \infty} \mathfrak{Q}_n (l - \varepsilon, l + \varepsilon) = 1. \tag{1}$$

Da nun l sowohl seiner Lage als auch seiner Größe nach beliebig ist, so bedeutet die Formel: Es ist fast sicher, daß eine unendliche Menge von Punkten, die auf dem Kreise „regellos" verteilt sind, die Peripherie überall gleichmäßig dicht bedecken.

Das zweite Ausgangskollektiv (Zeitgesamtheit) hat zum Element die Beobachtung der auf der Peripherie erfolgenden Sprünge eines Punktes; das Merkmal ist die Sprunglänge x nebst der Sprungrichtung (Vorzeichen). Beide Sprungrichtungen werden als gleichwahrscheinlich angenommen. Offenbar kann die Größe x auf das Intervall $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ beschränkt werden. In diesem Bereich soll die (nicht identisch verschwindende) Verteilungsfunktion $v(x)$ im Riemannschen Sinne integrierbar sein. Aus der Definition der Wahrscheinlichkeit folgt

$$\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} v(x)\, dx = 1. \tag{2}$$

Die Gleichwahrscheinlichkeit beider Sprungrichtungen äußert sich in der Beziehung

$$v(-x) = v(x). \tag{3}$$

Erwartungswert und Streuung von $v(x)$ sind

$$a = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} x\, v(x)\, dx = 0, \tag{4a}$$

$$0 < s^2 = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} x^2 v(x)\, dx < \infty, \tag{4b}$$

weil nämlich $v(x)$ eine gerade, nicht identisch verschwindende und beschränkte Funktion ist.

Das zweite abgeleitete Kollektiv hat zum Element die Gesamtheit der n ersten Spurpunkte. Das Merkmal ist das gleiche wie im ersten abgeleiteten Kollektiv. Zu beweisen ist jetzt, daß auch innerhalb des vorliegenden Kollektivs die Limesgleichung (1) gilt. Dabei bezeichnet jetzt $\mathfrak{Q}_n (l - \varepsilon, l + \varepsilon)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von den ersten n tatsächlich erfolgten Sprüngen mindestens $n(l - \varepsilon)$ und höchstens $n(l + \varepsilon)$ in das betrachtete Intervall fallen. Natürlich ist $\mathfrak{Q}_n$ von $v(x)$ abhängig.

Es sei $\mathfrak{w}_n(z)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in dem betrachteten Intervall von der Länge l gerade z Spurpunkte liegen. Erwartungswert und Streuung von $\mathfrak{w}_n(z)$ seien bezeichnet mit

$$b_n = \sum_z z \,.\, \mathfrak{w}_n(z), \tag{5a}$$

$$s_n^2 = \sum_z z^2\, \mathfrak{w}_n(z). \tag{5b}$$

Der Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{w}_n(z)$ ist gleichwertig die Wahrscheinlichkeit $\omega_n(\xi)$ dafür, daß die Spurpunkte in dem Intervall mit der relativen Häufigkeit $\xi = \frac{z}{n}$ auftreten. Erwartungswert und Streuung von $\omega_n(\xi)$ sind

$$\alpha_n = \frac{b_n}{n}, \tag{6a}$$

$$\sigma_n^2 = \frac{s_n^2}{n^2}. \tag{6b}$$

Es ist nicht nötig, $\mathfrak{Q}_n(l-\varepsilon, l+\varepsilon)$ selbst zu berechnen, denn auf Grund der für jede Verteilung gültigen Tschebyscheffschen Ungleichung

$$\mathfrak{Q}_n(\alpha_n - \varepsilon, \alpha_n + \varepsilon) \geqq 1 - \frac{\sigma_n^2}{\varepsilon^2} \tag{7}$$

folgt (1), sobald

$$\lim_{n \to \infty} \alpha_n = l, \tag{8a}$$

$$\lim_{n \to \infty} \sigma_n^2 = 0 \tag{8b}$$

bewiesen ist. Es handelt sich also nur noch um diese beiden Limesgleichungen.

Für die folgenden Überlegungen ist es zweckmäßig, sich den Punkt auf einer Geraden springend zu denken (Fig. 1). Hinterher wird diese Gerade auf den Kreis aufgerollt; dabei kommen die Geradenintervalle

$$(x, x+l), (1+x, 1+x+l), (2+x, 2+x+l), \ldots, (\mu+x, \mu+x+l), \ldots;$$

$$(-1+x, -1+x+l), (-2+x, -2+x+l), \ldots, (-\mu+x, -\mu+x+l), \ldots$$

mit dem Kreisintervall $(x, x+l)$ zur Deckung.

Aus der gegebenen Verteilungsfunktion $v(x)$ berechnen wir die Dichte der Wahrscheinlichkeit dafür, daß der ν-te Spurpunkt die Abszisse x hat; diese Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnen wir mit $w_\nu(x)$. Sie wird erhalten durch Multiplikation der beiden Wahrscheinlichkeitsdichten $w_{\nu-1}(\xi)$, $v(x-\xi)$ und Integration des Produkts über (ξ); denn damit der ν-te Spurpunkt die Abszisse x hat, muß — bei irgend einem

Wert von ξ — der $(\nu-1)$-te die Abszisse $x-\xi$ und der letzte Sprung die Länge ξ haben. Man hat also die Rekursionsformel

$$w_\nu(x) = \int_{x-1/2}^{x+1/2} w_{\nu-1}(\xi)\, v(x-\xi)\, d\xi \tag{9}$$

mit $w_1 = v$. Die Integrationsgrenzen haben die angegebenen Werte, da der Punkt mit einem Sprung höchstens die Strecke $|x-\xi| = \frac{1}{2}$ zurücklegen kann.

Das Verhalten von $w_\nu(x)$ für große ν beleuchtet der „Erste Fundamentalsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung“: Die Summenbildung aus

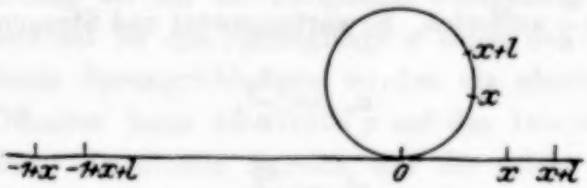


Fig. 1.

ν Kollektivs führt bei großem ν auf das Gaußsche Gesetz; Mittelwert und Streuung sind dabei die Summen der Mittelwerte bzw. Streuungen der Einzelverteilungen. Es gilt für die w_ν die Gleichung:

$$\lim_{\nu\to\infty} s_\nu \sqrt{2}\, w_\nu(b_\nu + s_\nu \sqrt{2}\,.\,u) = \frac{e^{-u^2}}{\sqrt{\pi}}.$$

Vorausgesetzt ist dabei:

a) Die Summen der Streuungen der gegebenen Verteilungen wachsen wie ν ins Unendliche. — In unserem speziellen Falle ist

$$s_\nu^2 = \nu\,.\,s^2 \to \infty,$$

weil nach (4b) die Streuung s^2 der einen gegebenen Verteilung endlich und von Null verschieden ist.

b) Die Momente dritten Grades haben eine obere Schranke. — Hier ist

$$\int_{-1/2}^{1/2} x^3 v(x) = 0,$$

wie aus Symmetriegründen folgt.

c) Die Verteilungsfunktionen sind gleichmäßig beschränkt. — Von der einen gegebenen ist solches vorausgesetzt worden.

Aus der allgemeinen Formel erhält man, wenn man noch [vgl. (4a)]

$$b_\nu = \nu\,.\,a = 0$$

beachtet,

$$\lim_{\nu\to\infty} s\sqrt{2\nu}\, w_\nu(s\sqrt{2\nu}\,.\,u) = \frac{e^{-u^2}}{\sqrt{\pi}}. \tag{10}$$

Jetzt bestimmen wir die Wahrscheinlichkeit Q_ν dafür, daß der ν-te Spurpunkt in einem der Intervalle $(\pm\mu + x, \pm\mu + x + l)$ (μ eine natürliche Zahl), d. h. im Kreisintervall $(x, x + l)$ liegt; hierbei läuft μ von 0 bis $\left[\frac{\nu}{2}\right]$, da die maximale Sprunglänge $\frac{1}{2}$ ist, und μ eine ganze Zahl sein muß. Fassen wir zunächst nur ein bestimmtes Intervall $(\mu + x, \mu + x + l)$ ins Auge, so ist die betreffende Teilwahrscheinlichkeit

$$\int_{\mu + x}^{\mu + x + l} w_\nu(x)\, dx;$$

die Totalwahrscheinlichkeit erhält man durch Summation über alle in Betracht kommenden Werte von μ:

$$Q_\nu = \sum_{\mu = -\left[\frac{\nu}{2}\right]}^{\left[\frac{\nu}{2}\right]} \int_{\mu + x}^{\mu + x + l} w_\nu(x)\, dx. \tag{11}$$

Vermittelst der Alternativen, die durch die Wahrscheinlichkeiten Q_ν definiert sind, läßt sich die eingangs erklärte Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{w}_n(z)$ bestimmen (Poissonsches Problem):

$$\mathfrak{w}_n(z) = \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha_1} \cdots Q_{\alpha_z} \cdot P_{\beta_1} \cdots P_{\beta_{n-z}}, \tag{12}$$

wobei

$$1 - Q_\nu = P_\nu \tag{13}$$

gesetzt ist. Auf der rechten Seite von (12) steht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgendwelche z unter den n ersten Sprüngen nach dem betrachteten Intervall geführt haben. Nach den bekannten Formeln für die Summenbildung aus n Verteilungen werden Erwartungswert und Streuung von $\mathfrak{w}_n(z)$

$$b_n = \sum_{\nu = 1}^{n} Q_\nu, \tag{14a}$$

$$s_n^2 = \sum_{\nu = 1}^{n} Q_\nu P_\nu. \tag{14b}$$

Hieraus folgt nach (6):

$$\alpha_n = \frac{1}{n} \sum_{\nu = 1}^{n} Q_\nu, \tag{15a}$$

$$\sigma_n^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{\nu = 1}^{n} Q_\nu P_\nu. \tag{15b}$$

Wir wollen zeigen, daß die Größen (15a) und (15b) den Bedingungen (8a), (8b) genügen.

Wenn die Folge der Q_ν gegen einen festen Wert konvergiert, so strebt das arithmetische Mittel der n ersten Glieder mit wachsendem n derselben Grenze zu. Wir behaupten, daß ein Grenzwert existiert und wollen ihn bestimmen.

Nach (11) ist

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \lim_{\nu \to \infty} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \int_{\mu+x}^{\mu+x+l} w_\nu(x)\, dx.$$

Durch die Substitution

$$x = s\sqrt{2\nu}\,.\,u, \qquad u = \frac{x}{s\sqrt{2\nu}}$$

geht dieser Ausdruck über in

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \lim_{\nu \to \infty} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \int_{\frac{\mu+x}{s\sqrt{2\nu}}}^{\frac{\mu+x+l}{s\sqrt{2\nu}}} s\sqrt{2\nu}\, w_\nu(s\sqrt{2\nu}\,.\,u)\, du.$$

Gemäß (10) wird

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \lim_{\nu \to \infty} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \int_{\frac{\mu+x}{s\sqrt{2\nu}}}^{\frac{\mu+x+l}{s\sqrt{2\nu}}} \frac{e^{-u^2}}{\sqrt{\pi}}\, du,$$

und nach dem ersten Mittelwertsatz der Integralrechnung ist

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \lim_{\nu \to \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{l}{s\sqrt{2\nu}} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(\mu+\lambda)^2}{2\nu s^2}}, \tag{16}$$

wobei

$$x < \lambda < x + l.$$

Mit den abkürzenden Bezeichnungen

$$\frac{1}{s\sqrt{2\nu}} = h, \qquad e^{-u^2} = f(u)$$

nimmt (16) die Form an:

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \frac{l}{\sqrt{\pi}} \lim_{h \to 0} h \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} f\{h(\mu+\lambda)\}. \tag{17}$$

Die Summe zerlegen wir in zwei Teile:

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} f = \Sigma_1, \qquad \sum_{\mu=-1}^{-\infty} f = \Sigma_2.$$

Ausgeschrieben lauten diese Summen:

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= f(\lambda h) + f(h + \lambda h) + f(2h + \lambda h) + \cdots, \\ \Sigma_2 &= f(-h + \lambda h) + f(-2h + \lambda h) + \cdots \\ &= f(h - \lambda h) + f(2h - \lambda h) + \cdots, \end{aligned}$$

weil f eine gerade Funktion ist. Und man sieht, daß beide Summen ineinander übergehen, wenn λ mit $1-\lambda$ vertauscht wird.

Da $f(u)$ für $u \geqq 0$ monoton abnimmt, so gilt, wenn $\mu \geqq 0$ ist, die Ungleichheit

$$hf\{(\mu+1)h+\lambda h\} < \int_{\mu h+\lambda h}^{(\mu+1)h+\lambda h} f(u)\,du < hf\{\mu h+\lambda h\}.$$

Die Summation von $\mu = 0$ bis $\mu = \infty$ liefert

$$h\Sigma_1 - hf(\lambda h) < \int_{\lambda h}^{\infty} f(u)\,du < h\Sigma_1.$$

Beim Übergang zur Grenze $h = 0$ verschwindet das Glied $hf(\lambda h)$; denn es ist

$$\lim_{h\to 0} hf(\lambda h) = \lim_{\nu\to\infty} \frac{1}{s\sqrt{2\nu}}\, e^{-\frac{\lambda^2}{2\nu s^2}} = 0.$$

Daher wird

$$\lim_{h\to 0} h\Sigma_1 = \int_0^{\infty} e^{-u^2}\,du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{18}$$

Denselben Grenzwert erhält man in ganz analoger Weise für $h\Sigma_2$, wenn man die obige Beziehung zwischen Σ_1 und Σ_2 berücksichtigt. Es ist demnach

$$\lim_{h\to 0} h(\Sigma_1+\Sigma_2) = \sqrt{\pi}. \tag{19}$$

Setzt man diesen Wert in (17) ein, so ergibt sich

$$\lim_{\nu\to\infty} Q_\nu = l, \tag{20}$$

und daher

$$\lim_{n\to\infty} \alpha_n = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n} Q_\nu = l. \tag{8a}$$

Andererseits ist

$$\sigma_n^2 = \frac{1}{n^2}\sum_{\nu=1}^{n} Q_\nu P_\nu \leqq \frac{1}{n^2}\cdot\frac{n}{4} = \frac{1}{4n},$$

weil

$$Q_\nu \cdot P_\nu = Q_\nu(1-Q_\nu) \leqq \tfrac{1}{4}.$$

Somit folgt:

$$\lim_{n\to\infty} \sigma_n^2 = 0. \tag{8b}$$

Damit ist der Satz für die Kreislinie, die natürlich jede beliebige Länge haben kann, bewiesen.

Jetzt denke man sich die Sprunggerade statt auf den Kreis von der Länge 1 auf eine Strecke von der Länge $\frac{1}{2}$ aufgewickelt. Der Punkt springt dann so auf der Strecke umher, daß er an deren Enden reflektiert

wird. Der Satz gilt also auch für die Strecke. Insbesondere besteht auch hier das Zwischenresultat (20), wenn l die relative Länge des Intervalls bedeutet. Hat die Strecke die Länge H, das Intervall die Länge h, so nimmt (20) die Form an:

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \frac{h}{H}. \tag{20a}$$

2. Die Kugelfläche.

Zunächst betrachten wir die dreidimensionale Kugel und führen den Beweis in zwei Schritten. Wir denken uns zuerst die Spurpunkte auf einen festen Größtkreis projiziert und zeigen, daß die Projektionspunkte den Größtkreis nach genügend langer Zeit erwartungsgemäß überall gleichmäßig dicht bedecken. Der zweite Schritt besteht in dem Beweis dafür, daß die Gleichförmigkeit der Belegung eines jeden Größtkreises mit Projektionspunkten diejenige der Kugelfläche mit Originalpunkten nach sich zieht.

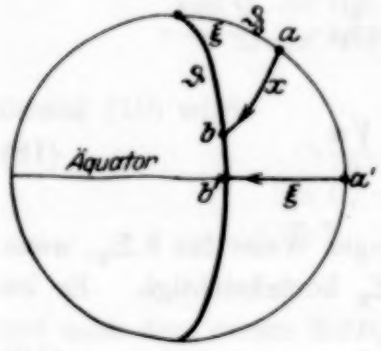


Fig. 2.
Sprung $a \to b$
Projektion $a' \to b'$

Legt man der Betrachtung die Einheitskugel zugrunde, so können die auf Größtkreisen gemessenen Sprunglängen x mod π reduziert vorausgesetzt werden, wenn alle Sprungrichtungen gleichwahrscheinlich sein sollen. Die Verteilungsfunktion $v(x)$ erfülle die früheren Bedingungen. Dann ist

$$\int_0^\pi v(x)\,dx = 1, \tag{21a}$$

$$\sum_{\nu=1}^{n} v(x_\nu) = 1, \tag{21b}$$

je nachdem v eine geometrische oder arithmetische Verteilung darstellt.

Die Polarkoordinaten auf der Kugel seien ξ (Azimut) und ϑ (Polabstand):

$$0 \leqq \xi \leqq 2\pi, \qquad 0 \leqq \vartheta \leqq \pi.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, mit einem Sprung vom Punkt $(0, \vartheta_0)$ zum Punkt (ξ, ϑ) (Fig. 2) zu gelangen, ist

$$v\{x(\xi, \vartheta, \vartheta_0)\} = w(\xi, \vartheta, \vartheta_0). \tag{22}$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, vom Punkt $(0, \vartheta_0)$ aus das Azimut ξ zurückzulegen,

$$\int_0^\pi w(\xi, \vartheta, \vartheta_0)\, d\vartheta = f(\xi, \vartheta_0), \tag{23a}$$

bzw.

$$\sum_\vartheta w(\xi, \vartheta, \vartheta_0) = f(\xi, \vartheta_0), \tag{23b}$$

wo über alle ϑ zu summieren ist, die bei festgehaltenen ξ, ϑ_0 der Bedingung

$$x(\xi, \vartheta, \vartheta_0) = x_\nu \,(\nu = 1, \ldots, n)$$

genügen. Läßt man noch ϑ_0 variieren, so bekommt man die totale Wahrscheinlichkeit einer Projektionssprunglänge ξ:

$$\varphi(\xi) = \int_0^\pi f(\xi, \vartheta_0)\, d\vartheta_0. \tag{24}$$

Man erkennt leicht, daß $\varphi(\xi)$ immer eine geometrische Verteilung darstellt und denselben Bedingungen genügt wie die frühere Verteilungsfunktion im Fall der Kreislinie. Somit läßt sich der vorige Satz auf die Projektionspunkte anwenden. Diese bedecken danach den (beliebig wählbaren) Äquator erwartungsgemäß überall gleichmäßig dicht. Auf einen von zwei Meridianen begrenzten Streifen entfallen also — erwartungsgemäß — immer so viele Spurpunkte, als ihrem Winkel entspricht.

Jetzt ist noch der Satz zu beweisen: Ist eine Punktmenge M auf der Einheitskugel $\mathfrak{K}$ derart verteilt, daß der auf irgend ein Zweieck $\mathfrak{Z}$ (mit diametralen Ecken) entfallende Anteil μ proportional der Oberfläche Z von $\mathfrak{Z}$ ist, so wird $\mathfrak{K}$ von M überall gleichmäßig dicht bedeckt.

Beweis nach W. Blaschke: K sei der Oberflächeninhalt von $\mathfrak{K}$, σ die Dichte der Belegung. Dann ist

$$M = \int_{\mathfrak{K}} \sigma\, dK, \tag{25}$$

und nach der Voraussetzung

$$\mu = \int_{\mathfrak{Z}} \sigma\, dZ = \text{const}\,.\, Z. \tag{26}$$

Die Konstante ist, wie man sieht, der Mittelwert $\bar{\sigma}$, der für alle $\mathfrak{Z}$ und daher auch für $\mathfrak{K}$ derselbe ist:

$$\bar{\sigma} = \frac{M}{K}. \tag{27}$$

Wird $\sigma - \bar{\sigma} = \delta$ gesetzt, so folgt

$$\int_{\mathfrak{K}} \delta \, dK = 0, \tag{28}$$

$$\int_{\mathfrak{Z}} \delta \, dZ = 0. \tag{29}$$

Unter Benutzung der Polarkoordinaten ξ (Azimut), ϑ (Polabstand) erhält man

$$\int_0^{\xi} d\xi \int_0^{\pi} \delta(\xi, \vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta = 0. \tag{29a}$$

Für ein infinitesimales $\mathfrak{Z}$ längs eines Meridians $\xi = \text{const}$ mit den Ecken ω, $\omega + \pi$ wird

$$\int_{\omega}^{\omega+\pi} \delta(\vartheta) \sin(\vartheta - \omega) \, d\vartheta = 0. \tag{29b}$$

Die Differentiation nach ω liefert

$$\delta(\omega + \pi) \sin\pi - \delta(\omega) \sin 0 - \int_{\omega}^{\omega+\pi} \delta(\vartheta) \cos(\vartheta - \omega) \, d\vartheta = 0.$$

Die beiden ersten Glieder sind Null; die nochmalige Differentiation nach ω ergibt

$$\delta(\omega + \pi) \cos\pi - \delta(\omega) \cos 0 + \int_{\omega}^{\omega+\pi} \delta(\vartheta) \sin(\vartheta - \omega) = 0.$$

Hier verschwindet nach (29b) das Integral, so daß

$$\delta(\omega + \pi) + \delta(\omega) = 0. \tag{30}$$

Die Funktion δ nimmt also in diametralen Punkten entgegengesetzt gleiche Werte an.

Der längs eines Parallelkreises $\vartheta = \text{const}$ genommene Mittelwert von $\delta(\xi, \vartheta)$ ist

$$\bar{\delta}(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \delta(\xi, \vartheta) \, d\xi. \tag{31}$$

$\bar{\delta}(\vartheta)$ erfüllt ebenfalls die Bedingung (28):

$$\int_{\mathfrak{K}} \bar{\delta}(\vartheta) \, dK = 0, \tag{32}$$

sowie auch die Bedingung (29); dann ist

$$Z = \frac{m}{n} K,$$

wo unter m, n ganze rationale Zahlen zu verstehen sind, so wird

$$n \int_{\mathfrak{Z}} \bar{\delta}(\vartheta)\, dZ = m \int_{\mathfrak{K}} \bar{\delta}(\vartheta)\, dK = 0,$$

und daher

$$\int_{\mathfrak{Z}} \bar{\delta}(\vartheta)\, dZ = 0. \tag{33}$$

Von $\bar{\delta}(\vartheta)$ darf vorausgesetzt werden, daß es keinen Häufungspunkt isolierter Nullstellen besitzt. Am Äquator ist gemäß (30)

$$\bar{\delta}\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0. \tag{34}$$

Wenn nun $\bar{\delta}(\vartheta)$ nicht identisch verschwindet, so gibt es zur einen Seite des Äquators eine Zone, etwa $0 \leqq \vartheta \leqq \beta$, in der $\bar{\delta}(\vartheta)$ überall nicht negativ, und nicht überall Null ist. Für jedes $\mathfrak{Z}$ in dieser Zone gilt dann

$$\int_{\mathfrak{Z}} \bar{\delta}(\vartheta)\, dZ > 0,$$

im Gegensatz zu (33). Daher muß

$$\bar{\delta}(\vartheta) \equiv 0. \tag{35}$$

In einem Pole, z. B. $\vartheta = 0$, ist, da der Parallelkreis sich auf einen Punkt reduziert,

$$\bar{\delta}(0) = \delta(\xi, 0) = 0;$$

und da jeder Punkt auf $\mathfrak{K}$ zum Pole gewählt werden kann, so folgt

$$\delta(\xi, \vartheta) \equiv 0$$

und daher auch

$$\sigma(\xi, \vartheta) \equiv 0.$$

Damit ist der Satz für die dreidimensionale Kugel vollständig bewiesen.

3. Kugel von n Dimensionen.

Den Fall der n-dimensionalen Kugel erledigen wir in ähnlicher Weise durch Zurückführung auf den $(n-1)$-dimensionalen Fall.

Die rechtwinkligen Koordinaten im n-dimensionalen Raum $\mathfrak{R}_n$ seien

$$x_1, x_2, \ldots, x_n.$$

Die Polarkoordinaten

$$r, \xi, \vartheta_1, \ldots, \vartheta_{n-2}$$

werden definiert durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} r &= \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2}, \\ \vartheta_{\nu-2} &= \sphericalangle(r_\nu, x_\nu), \quad 0 \leqq \vartheta_{\nu-2} \leqq \pi, \\ \xi &= \vartheta_0, \quad 0 \leqq \xi \leqq 2\pi. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Hierbei ist

$$r_\nu = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_\nu^2}$$

die Projektion von $r \equiv r_n$ auf den $\mathfrak{R}_\nu$. Danach ist

$$\left.\begin{aligned} \cos\vartheta_{\nu-2} &= \frac{x_\nu}{r_\nu}, \\ \cos\xi &= \frac{x_2}{\sqrt{x_1^2+x_2^2}}, \\ \sin\xi &= \frac{x_1}{\sqrt{x_1^2+x_2^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{37a}$$

Um die x_ν als Funktionen der ϑ_ν darzustellen, bilden wir aus (37a)

$$\sin\vartheta_{\nu-2} = \sqrt{1-\frac{x_\nu^2}{r_\nu^2}} = \frac{r_{\nu-1}}{r_\nu}.$$

Aus dieser Rekursionsformel folgt

$$\begin{aligned} r_\nu &= r_{\nu+1}\sin\vartheta_{\nu-1} \\ &= r_{\nu+2}\sin\vartheta_{\nu-1}\sin\vartheta_\nu, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &= r_n\sin\vartheta_{\nu-1}\dots\sin\vartheta_{n-2}. \end{aligned}$$

Diesen Wert von r_ν setzen wir in (37a) ein:

$$\left.\begin{aligned} x_\nu &= r\cos\vartheta_{\nu-2}\sin\vartheta_{\nu-1}\dots\sin\vartheta_{n-2}, \\ x_2 &= r\cos\xi\sin\vartheta_1\dots\sin\vartheta_{n-2}, \\ x_1 &= r\sin\xi\sin\vartheta_1\dots\sin\vartheta_{n-2}. \end{aligned}\right\} \tag{37b}$$

Für die folgenden Rechnungen nehmen wir $r = 1$ an.

Die Gesamtheit der Punkte, für die $\vartheta_{n-2} = 0$ ist, erfüllt die Oberfläche der $(n-1)$-dimensionalen Äquatorialkugel $\mathfrak{A}$. Jedem Punkte (Spurpunkt) auf der n-dimensionalen Einheitskugel $\mathfrak{K}$ wird durch $\vartheta_{n-2} = 0$ ein Punkt (Projektionspunkt) auf $\mathfrak{A}$ eindeutig zugeordnet. Die Entfernung zweier Spurpunkte

$$(0, \vartheta_1^{(0)}, \dots, \vartheta_{n-3}^{(0)}, \vartheta_{n-2}^{(0)}),\ (\xi, \vartheta_1, \dots, \vartheta_{n-3}, \vartheta_{n-2})$$

auf $\mathfrak{K}$ werde mit x, diejenige der zugehörigen Projektionspunkte

$$(0, \vartheta_1^{(0)}, \dots, \vartheta_{n-3}^{(0)}, 0),\ (\xi, \vartheta_1, \dots, \vartheta_{n-3}, 0)$$

auf $\mathfrak{A}$ mit α bezeichnet. Dann kann die „Sprunglänge“ x als Funktion der Größen α, ϑ_{n-2}, $\vartheta_{n-2}^{(0)}$ betrachtet werden.

Die Wahrscheinlichkeit einer Projektionssprunglänge α wird [vgl. (22) bis (24)]

$$\varphi(\alpha) = \int_0^\pi\int_0^\pi v\{x(\alpha, \vartheta_{n-2}, \vartheta_{n-2}^{(0)})\}\, d\vartheta_{n-2}\, d\vartheta_{n-2}^{(0)}. \tag{38}$$

Die weiteren Schlüsse sind die gleichen wie im Dreidimensionalen; auch dann, wenn eine arithmetische Ausgangsverteilung angenommen wird.

Nun ist wieder zu beweisen, daß aus der überall gleichmäßig dichten Bedeckung von $\mathfrak{A}$ mit Projektionspunkten diejenige von $\mathfrak{K}$ mit Spurpunkten folgt; $\mathfrak{A}$ kann natürlich jede beliebige Lage auf $\mathfrak{K}$ haben. Durch

$$\begin{aligned}
\xi' &\leqq \xi &&\leqq \xi'' \\
\vartheta_1' &\leqq \vartheta_1 &&\leqq \vartheta_1'' \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\vartheta_{n-3}' &\leqq \vartheta_{n-3} &&\leqq \vartheta_{n-3}'', \\
0 &\leqq \vartheta_{n-2} &&\leqq \pi
\end{aligned}$$

wird auf $\mathfrak{K}$ ein Bereich $\mathfrak{Z}$, dessen Inhalt Z sei, abgegrenzt. Voraussetzungsgemäß ist [vgl. (29)]

$$\int_{\mathfrak{Z}} \delta \, dZ = 0, \tag{39}$$

wo

$$\delta = \delta(\xi, \vartheta_1, \ldots, \vartheta_{n-2})$$

die frühere Bedeutung hat. Für ein infinitesimales $\mathfrak{Z}$ längs des Größtkreises

$$\xi = \text{const}, \ \vartheta_1 = \text{const}, \ \ldots, \ \vartheta_{n-3} = \text{const}$$

wird [vgl. (29 a) ff.]

$$\int_0^{\pi} \delta(\vartheta_{n-2}) \sin\vartheta_{n-2} \, d\vartheta_{n-2} = 0, \tag{39 a}$$

$$\int_{\omega}^{\omega+\pi} \delta(\vartheta_{n-2}) \sin(\vartheta_{n-2} - \omega) \, d\vartheta_{n-2} = 0, \tag{39 b}$$

$$\delta(\omega + \pi) + \delta(\omega) = 0. \tag{40}$$

Der Mittelwert von δ auf einer Parallelkugel $\vartheta_{n-2} = \text{const}$ ist

$$\bar{\delta}(\vartheta_{n-2}) = \frac{1}{A} \int_{\mathfrak{A}} \delta \, dA, \tag{41}$$

wenn A den Oberflächeninhalt von $\mathfrak{A}$ bezeichnet.

Wie im Dreidimensionalen folgt:

$$\delta(\xi, \vartheta_1, \ldots, \vartheta_{n-2}) \equiv 0,$$
$$\sigma(\xi, \vartheta_1, \ldots, \vartheta_{n-2}) \equiv 0.$$

Die Richtigkeit des in Rede stehenden Satzes für die $(n-1)$-dimensionale Kugel zieht somit die Richtigkeit im n-dimensionalen Falle nach sich. Und da der Satz für $n = 3$ bewiesen ist, so folgt seine Allgemeingültigkeit.

4. Der Zylindermantel.

Zuerst betrachten wir den dreidimensionalen geraden Kreiszylinder. Der Umfang der Grundkreise $\mathfrak{K}$ sei K, die Höhe $\mathfrak{H}$ habe die Länge H. Der Flächeninhalt des Mantels $\mathfrak{M}$ ist dann

$$M = K.H.$$

Auf $\mathfrak{M}$ grenzen wir zwei Streifen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{h}$ ab, die parallel $\mathfrak{K}$ bzw. $\mathfrak{H}$ seien; sie mögen die Breiten k bzw. h haben (Fig. 3). Die beiden Streifen haben ein rechteckiges Gebiet $\mathfrak{m}$ vom Flächeninhalt

$$m = k.h$$

gemeinsam.

Der auf $\mathfrak{M}$ umherspringende Phasenpunkt P soll beim Auftreffen auf $\mathfrak{K}$ nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz zurückgeworfen werden (Fig. 4). Die Bewegung der Orthogonalprojektion P_k auf $\mathfrak{K}$ wird durch die Reflexion nicht beeinflußt ($\overline{P}'_k = P'_k$); die Orthogonalprojektion P_h auf $\mathfrak{H}$ wird an den Enden von $\mathfrak{H}$ reflektiert ($A\,P'_h = A\,\overline{P}'_h$).

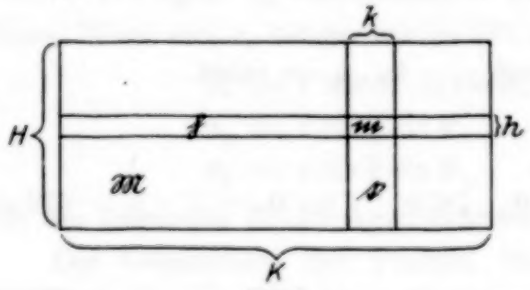


Fig. 3.

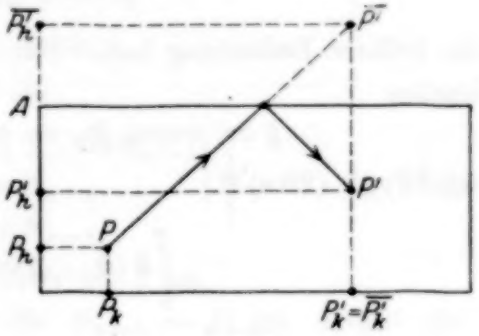


Fig. 4.

Die Wahrscheinlichkeit einer Sprunglänge x parallel $\mathfrak{K}$ sei $v(x)$, diejenige einer reflexionslosen Sprunglänge y parallel $\mathfrak{H}$ sei $w(y)$. Beide Funktionen sollen die früheren Bedingungen erfüllen. Sie brauchen jedoch nicht voneinander unabhängig zu sein. Ist z. B. nur die eine Ausgangswahrscheinlichkeit $f(z)$ einer reflexionslosen Sprunglänge $z = \sqrt{x^2 + y^2}$ auf $\mathfrak{M}$ gegeben, so sind $v(x)$ und $w(y)$ durch die Beziehung

$$v(x) = \int_0^H f(\sqrt{x^2 + y^2})\,dy,$$

$$w(y) = \int_0^K f(\sqrt{x^2 + y^2})\,dx$$

miteinander verknüpft, oder, wenn eine arithmetische Verteilung $f(z_\nu)$ vorliegt, durch

$$v(x) = \sum_\nu f(\sqrt{x^2 + y^2}),$$

$$w(y) = \sum_\nu f(\sqrt{x^2 + y^2}).$$

wobei über alle y bzw. x zu summieren ist, für die bei festem x bzw. y

$$\sqrt{x^2 + y^2} = z_\nu \quad (\nu = 1, \ldots, n).$$

Genügt f den notwendigen Voraussetzungen, so haben $v(x)$ und $w(y)$ die erforderlichen Eigenschaften. Es macht für die weitere Rechnung keinen großen Unterschied, ob $v(x)$ und $w(y)$ voneinander unabhängig sind oder nicht.

Im folgenden bedeuten Q_ν, $Q_\nu^{(k)}$, $Q_\nu^{(h)}$ die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß der ν-te Spurpunkt bzw. seine Projektion nach bzw. $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{h}$ fällt.

Wie im Falle der Kreislinie genügt es, die beiden Limesgleichungen

$$\lim_{n \to \infty} \frac{1}{n} \sum_{\nu=1}^{n} Q_\nu = \frac{m}{M},$$

$$\lim_{n \to \infty} \frac{1}{n^2} \sum_{\nu=1}^{n} Q_\nu (1 - Q_\nu) = 0$$

zu beweisen. Die zweite Bedingung ist, wie gezeigt, stets erfüllt; denn es ist immer

$$0 \leqq Q_\nu \leqq 1.$$

Zum Beweis der ersten Gleichung ziehen wir die Beziehung (20) bzw. (20 a) heran. Darnach ist

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu^{(k)} = \frac{k}{K},$$

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu^{(h)} = \frac{h}{H}.$$

Die Wahrscheinlichkeiten $Q_\nu^{(k)}$, $Q_\nu^{(h)}$ werden also jedenfalls im Limes für $\nu = \infty$ voneinander unabhängig. Daher ist

$$\lim_{\nu \to \infty} Q_\nu = \lim_{\nu \to \infty} Q_\nu^{(k)} \cdot \lim_{\nu \to \infty} Q_\nu^{(h)}$$

$$= \frac{k}{K} \cdot \frac{h}{H} = \frac{m}{M}.$$

Daraus folgt, wie bewiesen, die erste der obigen Limesgleichungen; der Beweis ist damit abgeschlossen.

5. Zylinder von n Dimensionen.

Analog verfahren wir im mehrdimensionalen Fall.

Es bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit, wenn wir als den zu betrachtenden geraden sphärischen Zylinder einen solchen $(6N)$-ter Dimension, $(3N)$-ter Stufe nehmen (Energiefläche des Gasmodells); für jede andere Stufenzahl wären die Überlegungen die nämlichen.

Die rechtwinkligen Koordinaten im $(6N)$-dimensionalen Raum seien

$$p_1, \ldots, p_{3N}, q_1, \ldots, q_{3N},$$

und die Zylindergleichung sei

$$p_1^2 + \cdots + p_{3N}^2 = \text{const.}$$

Durch die Bedingungen

$$0 \leqq q_i \leqq H_i \quad (i = 1, \ldots, 3N)$$

wird der Zylinder begrenzt.

Wir bezeichnen im folgenden den Inhalt des Zylindermantels $\mathfrak{M}$ mit M, der Leitkugeloberfläche $\mathfrak{K}$ mit K, die Länge der Zylinderhöhe $\mathfrak{H}_i$ mit H_i, den Inhalt eines Bereichs $\mathfrak{m}$ auf $\mathfrak{M}$ mit m, $\mathfrak{k}$ auf $\mathfrak{K}$ mit k, $\mathfrak{h}_i$ auf $\mathfrak{H}_i$ mit h_i, die Inhalte der rechtwinkligen Parallelotope $\mathfrak{H}(H_i)$ und $\mathfrak{h}(h_i)$ mit H bzw. h. Dann ist

$$M = K \,.\, H_1 \ldots H_{3N} = K \,.\, H,$$
$$m = k \,.\, h_1 \ldots h_{3N} = k \,.\, h,$$

wenn unter $\mathfrak{m}$ die Gesamtheit derjenigen Punkte verstanden wird, deren Orthogonalprojektionen auf $\mathfrak{K}, \mathfrak{H}_1, \ldots, \mathfrak{H}_{3N}$ die Bereiche $\mathfrak{k}, \mathfrak{h}_1, \ldots, \mathfrak{h}_{3N}$ erfüllen.

Bei der Reflexion des Phasenpunktes an der Begrenzung von $\mathfrak{M}$ wird der auf $\mathfrak{H}_i$ befindliche Projektionspunkt an einem Ende von $\mathfrak{H}_i$ reflektiert; der Projektionspunkt auf $\mathfrak{K}$ bleibt davon unbeeinflußt.

Um — zwecks geeigneter Wahl der Ausgangswahrscheinlichkeiten — etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, nehmen wir an, daß das Gasquantum in einem rechtwinkligen Parallelipiped von den Kantenlängen a, b, c eingeschlossen sei. Dann ist

$$H_i = a, \text{ wenn } i \equiv 1 \pmod 3,$$
$$= b, \text{ wenn } i \equiv 2 \pmod 3,$$
$$= c, \text{ wenn } i \equiv 0 \pmod 3.$$

Für jedes Molekül sei die Wahrscheinlichkeit einer Impulsänderung bestimmter Größe nur von dieser abhängig. Da aber die Impulsänderungen aller Moleküle durch die Konstanz der Energie (Zylindergleichung) miteinander verknüpft sind, so ist der Impulspunkt (Projektion des Phasenpunktes auf die Impulskugel $\mathfrak{K}$) an $\mathfrak{K}$ gebunden. Die Wahrscheinlichkeit einer Sprunglänge x des Impulspunktes sei $v(x)$.

Zwischen den Lagenänderungen der (punktförmig gedachten) Moleküle bestehen keine Bedingungen. Die Wahrscheinlichkeit einer Lagenänderung von der Größe y sei für jedes Molekül $w(y)$, wenn keine Reflexion stattfindet. Bezeichnet $w_i(y_i)$ die Wahrscheinlichkeit einer reflexionslosen Projektionssprunglänge y_i auf H_i, so sind die Funktionen w_i $(i = 1, \ldots, 3N)$ zu je dreien durch die Bedingung

$$w_{3i-2}(y_{3i-2}) \cdot w_{3i-1}(y_{3i-1}) \cdot w_{3i}(y_{3i}) = w\left(\sqrt{y_{3i-2}^2 + y_{3i-1}^2 + y_{3i}^2}\right)$$

verbunden.

$v(x)$ und $w(y)$ sind die gegebenen Ausgangsverteilungen; sie sollen voneinander unabhängig sein und die früheren Bedingungen erfüllen. Das letztere gilt dann auch von den Funktionen

$$w_{3i-2}(y_{3i-2}) = \int_0^c \int_0^b w\, dy_{3i-1}\, dy_{3i},$$

$$w_{3i-1}(y_{3i-1}) = \int_0^c \int_0^a w\, dy_{3i-2}\, dy_{3i},$$

$$w_{3i}(y_{3i}) = \int_0^b \int_0^a w\, dy_{3i-2}\, dy_{3i-1}.$$

Daher lassen sich einerseits auf die $(3N)$-dimensionale Kugel $\mathfrak{K}$, andererseits auf jede der $3N$ Strecken $\mathfrak{H}_i$ die hierfür bewiesenen Sätze anwenden.

Im folgenden bedeuten Q_ν, $Q_\nu^{(k)}$, $Q_\nu^{(h)}$, $Q_\nu^{(i)}$ die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß der ν-te Spurpunkt bzw. Projektionspunkt nach bzw. $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{h}_i$ fällt.

Es handelt sich nun im wesentlichen wieder um den Beweis der Limesgleichung

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n} \sum_{\nu=1}^{n} Q_\nu = \frac{m}{M}.$$

Für jedes $\mathfrak{H}_i$ gilt nach (20 a):

$$\lim_{\nu\to\infty} Q_\nu^{(i)} = \frac{h_i}{H_i}.$$

Die Wahrscheinlichkeiten $Q_\nu^{(i)}$ werden also im Limes für $\nu = \infty$ voneinander unabhängig. Daher ist

$$\lim_{\nu\to\infty} Q_\nu^{(h)} = \lim_{\nu\to\infty} Q_\nu^{(1)} \dots \lim_{\nu\to\infty} Q_\nu^{(3N)},$$

$$= \frac{h_1}{H_1} \dots \frac{h_{3N}}{H_{3N}},$$

$$= \frac{h}{H};$$

diese Beziehung läßt sich auch in der Form

$$Q_\nu^{(h)} = \frac{h}{H} + \eta_\nu \text{ mit } \lim_{\nu\to\infty} \eta_\nu = 0$$

ausdrücken.

Nun sind die Wahrscheinlichkeiten $Q_\nu^{(k)}$, $Q_\nu^{(h)}$ als Funktionen von $v(x)$ bzw. $w(y)$ voneinander unabhängig; daher ist

$$Q_\nu = Q_\nu^{(k)} \cdot Q_\nu^{(h)},$$

$$= Q_\nu^{(k)} \left(\frac{h}{H} + \eta_\nu\right).$$

Somit wird

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}Q_\nu=\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}Q_\nu^{(k)}\cdot\frac{h}{H}$$

$$+\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}Q_\nu^{(k)}\cdot\eta_\nu.$$

Der letzte Limes ist aber Null, da mit η_ν auch $Q_\nu^{(k)}\cdot\eta_\nu$ und damit das arithmetische Mittel der n ersten Glieder $Q_\nu^{(k)}\cdot\eta_\nu$ mit wachsendem ν bzw. n gegen Null geht. Der erste Limes rechts ist nun, abgesehen von dem konstanten Faktor h/H, nach dem für die mehrdimensionale Kugel bewiesenen Satz gleich k/K. Daraus folgt:

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}Q_\nu=\frac{k}{K}\cdot\frac{h}{H}=\frac{m}{M}.$$

Nimmt man noch die stets erfüllte Streuungsbedingung

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n^2}\sum_{\nu=1}^{n}Q_\nu(1-Q_\nu)=0$$

hinzu, so ergibt sich, wie früher, der zu beweisende Satz.

Anmerkung: Die Ausgangsverteilungen $v(x)$ und $w(y)$ können geometrischer oder arithmetischer Natur sein. Indessen hat $w(y)$ nur als geometrische Verteilung einen physikalischen Sinn, da die Lagenänderungen der Moleküle nicht anders als kontinuierlich denkbar sind. $v(x)$ dagegen hat auch als arithmetische Verteilung eine Bedeutung, wenn man nämlich der physikalischen Betrachtung die Vorstellungen der Quantentheorie zugrunde legt.

VII. Die Energieflächen warmer Körper.

Es sollen nur die beiden Hauptfälle betrachtet werden: Der starre Körper und das ideale Gas. Die Moleküle werden, wie immer, punktförmig gedacht.

1. Die Energiefläche des starren Körpers.

Das mechanische System besteht hier aus N gleichartigen Molekülen, die elastisch gekoppelt sind, d. h. kleine Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Die Kraft, unter deren Einwirkung ein Molekül seine (geradlinige) Bewegung vollführt, werde, wie üblich, proportional der Elongation r gesetzt, also, da die Gleichgewichtslage stabil sein soll, gleich $-c^2 r$. Bezeichnen x_i, y_i, z_i die Komponenten der Verrückung

aus der Ruhelage für das durch den Index i gekennzeichnete Molekül, so lauten dessen Bewegungsgleichungen

$$m\ddot{x}_i + c^2 x_i = 0,$$
$$m\ddot{y}_i + c^2 y_i = 0,$$
$$m\ddot{z}_i + c^2 z_i = 0;$$

hierbei ist

$$c^2 = m(2\pi\nu)^2,$$

wenn ν die Eigenfrequenz des Moleküls bedeutet.

Diese Gleichungen gelten jedoch nur für den Fall voneinander unabhängiger Schwingungen, was für das System der Moleküle gewiß nicht zutrifft. Dadurch komplizieren sich die Bewegungsgleichungen: Werden die Koordinaten

$$x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N$$

der Reihe nach mit

$$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \ldots, \xi_n \qquad (n = 3N)$$

bezeichnet, so gelten die Beziehungen

$$a_{11}\ddot{\xi}_1 + \cdots + a_{1n}\ddot{\xi}_n + b_{11}\xi_1 + \cdots + b_{1n}\xi_n = 0$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$a_{n1}\ddot{\xi}_1 + \cdots + a_{nn}\ddot{\xi}_n + b_{n1}\xi_1 + \cdots + b_{nn}\xi_n = 0$$

Indessen ist es möglich, solche lineare Funktionen [Normalkoordinaten][1])

$$q_i = q_i(\xi_1, \ldots, \xi_n) \qquad (i = 1, \ldots, n)$$

zu bestimmen, vermöge deren das Gleichungssystem auf die Form

$$\ddot{q}_i + (2\pi\nu_i)^2 q_i = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n)$$

gebracht werden kann, die sich von den eingangs aufgestellten Gleichungen nur dadurch unterscheidet, daß nunmehr die Eigenfrequenzen ν_i verschieden sind. Da die q_i voneinander unabhängig sind, können sie als generalisierte Koordinaten genommen werden.

Die Integration der neuen Gleichungen liefert

$$\dot{q}_i^2 + (2\pi\nu_i)^2 q_i^2 = \dot{q}_{i,0}^2.$$

Durch Einführung der generalisierten Impulse

$$p_i = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}\left(\frac{m}{2}\dot{q}_i^2\right) = m\dot{q}_i$$

geht die vorige Gleichung über in

$$\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m(2\pi\nu_i)^2 q_i^2}{2} = \frac{p_{i,0}^2}{2m}.$$

[1]) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Theoretische Physik, Bd. 1, Nr. 57, 1922.

Die rechte Seite gibt die kinetische Anfangsenergie und daher die gesamte Energie für den i-ten Freiheitsgrad des Systems an; denn zur Zeit $t = 0$ ist die potentiale Energie gleich Null. Bei der Addition der n Gleichungen liefert also die rechte Seite die Gesamtenergie des Systems:

$$\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{n} p_i^2 + 2\pi^2 m \sum_{i=1}^{n} \nu_i^2 q_i^2 = \varepsilon(q,p).$$

Die Energiefläche des aus N Punktmolekülen bestehenden starren Körpers ist also ein $(6N)$-dimensionales Ellipsoid.

2. Die Energiefläche des idealen Gases.

Das Gasmodell bestehe aus N Punktmolekülen, die keinerlei Kräfte aufeinander ausüben; es besitzt demnach nur kinetische Energie:

$$\varepsilon = \varepsilon_p = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \cdots + \dot{z}_N^2).$$

Zwischen den Lagenkoordinaten der Moleküle bestehen keine Bedingungen; deshalb können die Größen x_ν, y_ν, z_ν als generalisierte Koordinaten betrachtet werden. Bezeichnen wir sie wie früher mit q_ν, so wird

$$\varepsilon(q,p) = \frac{m}{2}\sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2.$$

Hinzu treten noch die Angaben über die Variabilitätsbereiche der „zyklischen" Koordinaten q_i; es sei — wie früher —

$$0 \leqq q_i \leqq H_i \qquad (i = 1, \ldots, 3N).$$

Die Energiefläche des aus N Punktmolekülen bestehenden Gasmodells ist also ein (begrenzter) $(6N)$-dimensionaler Zylinder $(3N)$-ter Stufe.

Zusatz: Man kann auch hier zu einer in sich geschlossenen Energiefläche gelangen, wenn man — nach dem Vorgang von P. Hertz[1]) — die idealisierende Annahme der vollkommen elastischen Reflexion an absolut starren Wänden aufgibt. In Wirklichkeit bestehen nämlich die einschließenden Wände gleichfalls aus Molekülen. Daraus folgt, daß die Begrenzungswand beim Auftreffen eines Gasmoleküls elastisch verbogen wird; dann ändern sich die Geschwindigkeitskomponenten auch nicht unstetig (wie im idealen Falle), sondern gehen von positiven Werten kontinuierlich zu negativen über, und die Phasenbahn verläuft ohne Knicke. Wir machen uns die Verhältnisse an einem „eindimensionalen Gas" klar, dessen „Volumen" durch die Ungleichung

$$-\frac{a}{2} \leqq x \leqq \frac{a}{2}$$

[1]) P. Hertz, Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik. Ann. d. Phys. **33**, 537, 1910.

bestimmt sei. Das Molekül überschreitet die Grenze $|x| = \frac{a}{2}$ um eine (außerordentlich kleine) Strecke von der Länge α (Fig. 5). In dem durch die Ungleichung

$$\frac{a}{2} \leqq x \leqq \frac{a}{2} + \alpha$$

definierten Streifen der $(x, \dot{x})$-Ebene [die hier den (q, p)-Raum vertreten kann] findet ein kontinuierlicher Abfall der Geschwindigkeit von ihrem Anfangswert $\dot{x} = \dot{x}_0$ bis auf $\dot{x} = 0$ und ebenso ein entsprechender Wiederanstieg statt. Die beiden Geradenstücke, in welche die Energiefläche (hier mit der Phasenbahn identisch) zerfällt, werden

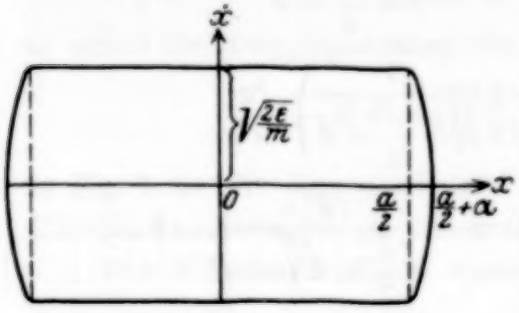


Fig. 5.

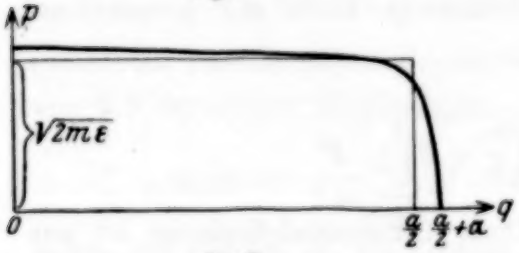


Fig. 7.

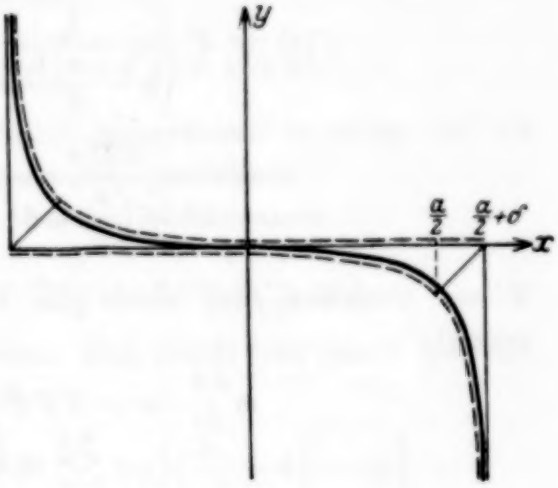


Fig. 6.

also durch eine in dem bezeichneten Streifen verlaufende Kurve verbunden; dasselbe gilt natürlich auch für die negative Seite. Um diesen Sachverhalt in die Rechnung einzuführen, denken wir uns die Begrenzung als eine abstoßende Kraft, die für $|x| < \frac{a}{2}$ gleich Null, für $|x| > \frac{a}{2}$ aber außerordentlich groß ist, so daß (bei konstanter Energie) ein nur geringes Überschreiten der Begrenzung $|x| = \frac{a}{2}$ möglich ist. Diese Kraft werde nun durch eine stetig wirkende so approximiert, daß diese für $|x| < \frac{a}{2}$ verschwindend klein, für $x = \frac{a}{2} + \delta$, wo $\delta > \alpha$, unendlich groß wird, wenn unter δ eine sehr kleine positive Größe verstanden wird. Das kann geometrisch dadurch geschehen, daß man die Schenkel der

rechten Winkel, die von der x-Achse und den auf ihr in den Punkten $x = \pm\left(\frac{a}{2} + \delta\right)$ errichteten Lote gebildet werden, durch gleichseitige Hyperbeln

$$y_1 = f_1(x), \quad y_2 = f_2(x)$$

ersetzt und die in Frage kommenden Äste superponiert (Fig. 6):

$$f(x) = f_1 + f_2.$$

Es ist, da $\delta\sqrt{2}$ die reelle Halbachse jeder der beiden Hyperbeln ist,

$$y_1 = \frac{\delta^2}{x - \frac{a}{2} - \delta}, \quad y_2 = \frac{\delta^2}{x + \frac{a}{2} + \delta},$$

$$f(x) = \delta^2\left(\frac{1}{x - \frac{a}{2} - \delta} + \frac{1}{x + \frac{a}{2} + \delta}\right)$$

$$= \frac{2\delta^2 x}{x^2 - \left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2} = -\frac{2\delta^2 x}{\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - x^2}.$$

Dieser Funktion $f(x)$ werde die abstoßende Kraft $m\ddot{x}$ proportional gesetzt:

$$m\frac{d\dot{x}}{dt} = -2k^2\delta^2\frac{x}{\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - x^2},$$

wobei k^2 eine Konstante bedeutet. Diese Differentialgleichung ist nun zu integrieren:

$$m\dot{x}\frac{d\dot{x}}{dt} = -2k^2\delta^2\frac{x}{\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - x^2}\frac{dx}{dt},$$

$$m\int \dot{x}d\dot{x} = -2k^2\delta^2\int \frac{x\,dx}{\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - x^2}.$$

Durch die Substitution

$$\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - x^2 = \xi^2, \quad x = \sqrt{\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - \xi^2},$$

$$dx = -\frac{\xi\,d\xi}{\sqrt{\left(\frac{a}{2} + \delta\right)^2 - \xi^2}}$$

erhält man

$$m\int \dot{x}\,d\dot{x} = 2k^2\delta^2 \int \frac{\sqrt{\left(\frac{a}{2}+\delta\right)^2-\xi^2}\cdot\xi}{\xi^2\sqrt{\left(\frac{a}{2}+\delta\right)^2-\xi^2}}\,d\xi = 2k^2\delta^2\int\frac{d\xi}{\xi},$$

$$\frac{m}{2}\dot{x}^2 = 2k^2\delta^2\log\sqrt{\left(\frac{a}{2}+\delta\right)^2-x^2}+\varepsilon$$

$$= k^2\delta^2\log\left[\left(\frac{a}{2}+\delta\right)^2-x^2\right]+\varepsilon.$$

Hier bedeutet die Integrationskonstante ε die (kinetische) Anfangsenergie des Moleküls. Setzt man noch

$$x = q, \quad p = m\dot{q},$$

so erhält die Energiegleichung die Form

$$\frac{p^2}{2m} - k^2\delta^2\log\left[\left(\frac{a}{2}+\delta\right)^2-q^2\right] = \varepsilon(q,p).$$

In Fig. 7 ist die Kurve, die ersichtlich symmetrisch in bezug auf die Koordinatenachsen ist, im ersten Quadranten gezeichnet.

Für N Moleküle, die in einem von den Ebenenpaaren

$$x = \pm\frac{a}{2}, \quad y = \pm\frac{b}{2}, \quad z = \pm\frac{c}{2}$$

gebildeten Parallelepiped eingeschlossen sind, erhält man durch Addition von $3N$ derartigen Gleichungen:

$$\varepsilon(q,p) = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 - k^2\delta^2\sum_{i=1}^{3N}\log\left[\left(\frac{H_i}{2}+\delta\right)^2-q_i^2\right],$$

worin die Größen H_i die frühere Bedeutung haben. Die Energiefläche ist also eine Mittelpunktsfläche, die sich dem früheren Zylindermantel um so enger anschmiegt, je kleiner δ ist.

Anmerkung. Die Approximationsfunktion $f(x)$ ist natürlich nicht die einzige, die eine brauchbare Näherung liefert, anscheinend aber diejenige, die zu der einfachsten Endformel führt. Setzt man z. B.

$$f(x) = -\delta^2\,\mathrm{tg}\,\frac{\pi x}{a+2\delta},$$

so erhält man

$$\varepsilon(q,p) = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 - \frac{k^2\delta^2}{\pi}\sum_{i=1}^{3N}(H_i+2\delta)\log\cos\frac{\pi q_i}{H_i+2\delta}$$

als Gleichung der Energiefläche.

Berlin, Institut f. angew. Mathematik d. Universität, Nov. 1926.

Über Polarisation bei Stoßleuchten. I. [1]).

Von **B. Quarder** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Quecksilberstoßleuchten wird über einen größeren Geschwindigkeitsbereich auf Polarisation untersucht. Zwischen 16 Volt und 15000 Volt ist die partielle Polarisation des Gesamtleuchtens nach Richtung und Betrag abhängig von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen. Die meisten Quecksilberlinien zeigen im Bereich zwischen 5,6 und 200 Volt partielle parallele Polarisation, die mit wachsender Elektronengeschwindigkeit exponentiell abnimmt; nur wenige Linien sind partiell senkrecht oder gar nicht polarisiert. Die bisher vorliegenden theoretischen Überlegungen zu diesem Gegenstand werden durchdiskutiert.

A. Problemstellung und theoretische Betrachtungen.

Wenn beim Leuchten von Gasen oder Dämpfen Polarisation des ausgesandten Lichtes beobachtet wird, so ist stets eine in bestimmter Richtung orientierte Kraft vorhanden, die auf die leuchtenden Atome einwirkt: Ein magnetisches Feld beim Zeemaneffekt, ein elektrisches Feld beim Starkeffekt und eine polarisierte elektromagnetische Welle bei polarisierter Resonanzfluoreszenz. Umgekehrt scheint der Schluß berechtigt, daß Polarisation auftreten muß, wenn man überhaupt nur eine Kraft definierter Richtung auf leuchtende Atome einwirken läßt oder dadurch zum Leuchten anregt. So lag es nahe, zu vermuten, daß bei Lichtanregung durch Elektronenstoß, wo die in bestimmter einheitlicher Richtung fliegenden Elektronen eine „gerichtete" Kraft ausüben, auch irgendwelche an die Elektronenstrahlrichtung gebundenen Polarisationseffekte auftreten würden.

Für diese Vermutung waren noch verschiedene andere Anhaltspunkte vorhanden, die wir kurz darlegen wollen, obwohl sie keineswegs mit den heutigen Vorstellungen über den Bau und den Mechanismus der Atome übereinstimmen [2]). Sie haben wenigstens den Sinn korrespondenzmäßiger Betrachtungen.

---

[1]) Zum Teil vorgetragen auf der Tagung der Gauvereine Württemberg, Baden, Bayern und der Schweizer Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Stuttgart am 15. Mai 1926.

[2]) Seit Inangriffnahme vorliegender Untersuchung sind bereits einige Arbeiten über diesen Gegenstand erschienen, die andere oder ähnliche Erwägungen zum Ausgangspunkt hatten: W. Kossel und C. Gerthsen, Prüfung von *D*-Leuchten, das von einem nahezu parallelen Elektronenbüschel angeregt ist, auf Polarisation,

1. Es scheint naheliegend [1]), daß die gesamte Bahn des stoßenden Elektrons in der Nähe des getroffenen Atoms für die Schwingungsrichtung des nach dem Elektronenstoß von dem Atom emittierten Lichtes von wesentlicher Bedeutung ist. Man hat hier grundsätzlich zwischen zwei Grenzfällen zu unterscheiden:

a) Die Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons ist gerade so groß, daß es beim Stoß seine gesamte kinetische Energie als Schwingungsenergie an ein quasielastisch-isotrop gebundenes Atomelektron abgibt, es selbst also nach dem Stoße die Geschwindigkeit Null hat. In diesem Falle verläuft in der Nähe des Atoms gleichsam nur das Ende einer Elektronenbahn, dessen Richtung aber im wesentlichen durch die Anfangsrichtung des stoßenden Elektrons bestimmt ist.

b) Das stoßende Elektron fliegt so schnell, daß es nach Abgabe eines bestimmten Energiebetrages an ein Atomelektron (unter Berücksichtigung des Energie- und Impulssatzes) noch eine Geschwindigkeit hat, die von seiner Anfangsgeschwindigkeit nach Größe und Richtung nur wenig abweicht. In diesem Falle verläuft eine „ganze" Elektronenbahn von hoher Energie und vorgegebener Richtung in der Nähe des Atoms.

Bei Geschwindigkeiten zwischen den unter a) und b) diskutierten Grenzen wird die Bahn des Stoßelektrons in der Nähe des Atoms einen merklichen Knick haben. Beim Experiment, wo man das Leuchten nicht nur eines Atoms betrachtet, kommt die rotationssymmetrische Verteilung dieser Bahnwinkel um die Richtung des ursprünglichen Elektronenstrahls zur Geltung. Es ist zu erwarten, daß hierdurch ein Verwischen, zum mindesten aber eine Schwächung des eventuell vorhandenen Richtungseffektes eintritt. Experimentell besonders einfache Verhältnisse werden also nur bei den unter a) und b) diskutierten Fällen auftreten. Es ist vielleicht nicht unwesentlich zu bemerken, daß im Falle a), wo die Elektronengeschwindigkeit der Anregungsspannung der betreffenden

---

Ann. d. Phys. **77**, 273, 1925; A. Ellet, P. D. Foote und F. L. Mohler, Polarization of Radiation excited by Electron Impact, Phys. Rev. **27**, 31, 1926; H. W. B. Skinner, On the polarised Emission of Mercury Lines, Nature **117**, 418, 1926; H. W. B. Skinner, On the Excitation of Polarised Light by Electron Impact, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 642, 1926.

[1]) Kossel und Gerthsen (l. c.) legen bei ihren Betrachtungen die Betonung darauf, daß durch den — in bezug auf das quasielastisch-isotrop gebundene Atomelektron elastischen, relativ zum gesamten Atom aber unelastischen — Stoß die Schwingungsrichtung des Oszillators eindeutig bestimmt werde. Hier dagegen ist der Hauptwert auf die durch den Stoß resultierende Bahn des stoßenden Elektrons in der Nähe des Atoms gelegt.

Spektrallinie entsprechen soll, bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit die eben erst angeregten Linien ein anderes Verhalten zeigen werden, als die mit niedrigerer Anregungsspannung. Im Falle b) dagegen müßten alle Linien, falls sie auch wirklich nur von den schnellen primären Elektronen einheitlicher Richtung angeregt werden [1]) und Übergängen entsprechen, die nur auf eine einzige Weise entstehen können, nach den eben entwickelten sehr rohen Vorstellungen das gleiche Verhalten zeigen. Man konnte es also versuchen, das Stoßleuchten bei großen Elektronengeschwindigkeiten unzerlegt auf seine Polarisation zu untersuchen.

2. Eine weitere Überlegung, die Polarisation beim Stoßleuchten vermuten ließ, war folgende: Nehmen wir als Atommodell einen klassischen Rotator an, d. h. ein Elektron, das in einer Kreisbahn umläuft, in deren Ebene ein Elektron vorgegebener Richtung und Geschwindigkeit vorbeifliegt, so ergibt sich eine Wechselwirkung zwischen diesem und dem zuvor von einem anderen Elektron des gleichen Strahles angeregten Rotator. Die Folge wird eine Verzerrung der Kreisbahn sein, deren Betrag und Richtung von dem Verhältnis der Umlaufsgeschwindigkeit des Rotators und der Lineargeschwindigkeit des vorbeifliegenden Elektrons abhängt. Wir hätten also in diesem Falle keine „Erinnerung" des Atoms an die Richtung des erhaltenen Stoßes.

3. Schließlich sei noch ein dritter Punkt angeführt, der die Vermutung einer Polarisation bestärkte: Bei einem hinreichend schwachen [2]) Strahl schneller Elektronen könnte unter Umständen Zeemaneffekt auftreten, der sich zwar nicht durch Aufspaltung der Linien, wohl aber durch partielle Polarisation bemerkbar macht. In der Tat haben Egoroff und Georgiewsky [3]) vor etwa 25 Jahren partielle Polarisation an

---

[1]) Diese Bedingung wird allerdings nur bis zu einem gewissen Grade erfüllt sein, da die Anregungswahrscheinlichkeit mit wachsender Elektronengeschwindigkeit rasch abnimmt. Praktisch dürfte jedoch die Anregung durch Sekundärelektronen anderer Richtung und Geschwindigkeit zu vernachlässigen sein, da sich auch bei den höchsten angewandten Beschleunigungen (etwa 15000 Volt) stets ein scharf begrenzter leuchtender Strahl ausbildete.

[2]) Das heißt ein Strahl, dessen Elektronendichte so gering ist, daß die von den einzelnen Elektronen erzeugten Magnetfelder bei Mittelung über das Volumen eines Atomes noch einen endlichen gerichteten Betrag ergeben. Es sei hier offen gelassen, ob man nur an die durch die bewegte Ladung e erzeugten Felder zu denken hat, oder ob man die von Goudsmit und Uhlenbeck (Nature **117**, 264, 1926) postulierten Elektronenmagnete, die natürlich dann gerichtet sein müßten, hierfür verantwortlich machen will. Eine Untersuchung zur Entscheidung dieser Frage ist zurzeit im Gange.

[3]) N. Egoroff und N. Georgiewsky, C. R. **124**, 748, 1897; ebenda **124**, 949, 1897; ebenda **125**, 16, 1897; ebenda **130**, 900, 1900.

Flammen und Geisslerröhren beobachtet, die sie in verschieden starke Magnetfelder brachten. Eine eingehende Untersuchung dieser im Magnetfelde hervorgerufenen partiellen Polarisation hat unter Anleitung von W. Voigt im Jahre 1913 W. Wiechern[1]) gemacht. Die Frage, wieweit diese Erscheinung durch einen Absorptionseffekt zu erklären ist, sei zunächst offen gelassen, da auch die hier verwendete Anordnung eine Entscheidung nach dieser Richtung noch nicht gestattet.

Hier müssen auch die Untersuchungen erwähnt werden, die O. v. Baeyer[2]) über den Zeemaneffekt der Linie Hg 4916 — allerdings mit ganz anderen Zielen — bei verschiedenen Feldstärken gemacht hat. Beim Betrachten der Lummerplattenaufnahmen (l. c. S. 360, Fig. 1 bis 3) fällt auf, daß mit wachsender Feldstärke das Verhältnis der Intensität der mittleren Komponente zur Gesamtintensität der beiden äußeren Komponenten stark zunimmt. Da die Aufnahmen ohne Rücksicht auf die relativen Intensitäten der π- und σ-Komponenten gemacht sind, gestatten sie keinen Schluß auf das wahre Intensitätsverhältnis. Wieweit die Änderung des Intensitätsverhältnisses auf sekundäre Effekte in der benutzten Geisslerröhre zurückzuführen ist, vielleicht darauf, daß z. B. bei höheren Feldern der leuchtende Entladungsfaden stärker an die Wand der Kapillare gedrückt wurde, kann hier nicht entschieden werden. Hier möge es genügen, daß man aus den v. Baeyerschen Aufnahmen auf eine partielle Polarisation der von einer Geisslerröhre im Magnetfelde ausgesandten Linie Hg 4916 schließen kann, und weiterhin, daß diese partielle Polarisation unter den genannten Bedingungen mit steigender Feldstärke eine merkliche Zunahme zeigt.

Da es sich bei den unter 3. gemachten Annahmen offenbar nur um schwache Magnetfelder handelt, haben wir den von W. Hanle[3]) durchdiskutierten Fall vor uns, daß die einzelnen Atome noch nicht räumlich gequantelt sind wie z. B. beim gewöhnlichen Zeemaneffekt in starken Feldern, wo jedes einzelne Atom jeweils nur eine Komponentenfrequenz aussenden kann. Im vorliegenden Falle wird vielmehr jedes einzelne Atom in die Lage versetzt, alle Zeemanfrequenzen zu gleicher Zeit auszusenden.

Während diese klassischen oder quasiklassischen Überlegungen überhaupt erst eine Untersuchung in der genannten Richtung nahelegten,

---

[1]) W. Wiechern, Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die teilweise Polarisation des in Magnetfeldern emittierten Lichtes. Diss. Göttingen, 1913.

[2]) O. v. Baeyer, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**, 357, 1908.

[3]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

haben die ersten Versuchsergebnisse andere Erklärungsmöglichkeiten eröffnet, auf die in vorliegender Mitteilung am Schluß nur kurz eingegangen werden soll. Hier werden zunächst einmal die Beobachtungen geschildert, soweit sie bis Juli des Jahres vorlagen. Obwohl bereits kürzlich nach einer voraufgegangenen Notiz in der Nature [1]) eine ausführliche, die dortigen Befunde teilweise berichtigende Arbeit von Skinner [2]) erschienen ist, hielten wir es bei der Wichtigkeit des Gegenstandes nicht für überflüssig, die hier gemachten Beobachtungen mitzuteilen; denn aus der in der genannten Abhandlung von Skinner gegebenen Interpretation [3]) hat man den Eindruck, daß die Frage der Polarisation beim Stoßleuchten dadurch noch keine befriedigende Erklärung gefunden habe.

B. Versuchsanordnung.

Als Elektronenquelle diente ein oxydbedeckter Glühdraht. Bei Anwendung hoher beschleunigender Potentiale stellten sich der Ausbildung eines scharf begrenzten lichtstarken Strahles bedeutende Schwierigkeiten entgegen. Langwierige Versuche führten schließlich zu einer Anordnung, die nach folgenden Gesichtspunkten gebaut war: Zum Schutze gegen Wandladungen, Streuelektronen, Sprühen usw. mußte das Versuchsrohr innen versilbert [4]) und auf das Anodenpotential gebracht werden. Da die Anregungswahrscheinlichkeit mit wachsender Elektronengeschwindigkeit stark zurückgeht, ist es naheliegend, der abnehmenden Helligkeit des Stoßleuchtens durch Steigerung des Elektronenstromes zu begegnen. Hier ist jedoch eine Grenze gesetzt durch den Umstand, daß sich entweder ein Lichtbogen ausbildet, oder aber, daß bei den schwachen Stromquellen von einer bestimmten Elektronenstromstärke an ein merkliches Zusammenbrechen des angelegten Feldes statt hat. Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit bestand in der Einführung einer Zwischenanode, wodurch die Elektronen in zwei Stufen beschleunigt werden konnten. In der ersten Stufe wurde ein Potential von etwa 100 Volt angelegt.

---

[1]) H. W. B. Skinner, Nature **117**, 418, 1926.

[2]) H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 642, 1926.

[3]) Ein Versuch des Verfassers, die beobachtete Erscheinung als Zeemaneffekt zu deuten, wurde bisher nicht veröffentlicht, da sich diese Erklärung nicht ohne Zusatzannahmen, die noch zu sehr den Stempel einer ad-hoc-Hypothese trugen, konsequent durchführen ließ.

[4]) Dies hat allerdings zur Folge, daß selbst bei Zimmertemperatur ein sehr geringer Hg-Dampfdruck im Beobachtungsrohre herrscht, da die auf die Silberfläche auftreffenden Hg-Atome merklich haften bleiben.

Durch die Zwischenanode wurde ein schmales, aber dichtes Elektronenbüschel ausgeblendet, das erst an der zweiten Anode auf den jeweils erforderlichen Betrag bis zu mehreren Tausend Volt weiter beschleunigt wurde. Hierdurch kam auch — wenigstens im Bereiche des großen Potentialabfalles — der starke Ionenstrom in Fortfall, der wohl vornehmlich für den Stromtransport verantwortlich zu machen ist. Bei den hohen Spannungen machten sich die geringsten Spuren von Streuelektronen in störendster Weise bemerkbar. Sie konnten nur dadurch vermieden werden, daß die Elektronen vom Glühdraht aus nur in einer Richtung in den Außenraum treten konnten. Diese Notwendigkeit führte zu einer Form der Elektronenquelle — so wollen wir die Kombination von Glühkathode und primärer Anode heißen —, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Die 3 mm starken Stromzuführungen waren durch einen zylindrischen Metallklotz B von etwa 25 mm Durchmesser durchgeführt; die negative mit Reibung eingepreßt, die positive durch ein Porzellanröhrchen isoliert. Die abgeschrägten Enden trugen kleine Schräubchen, mit denen der Heizdraht eingespannt wurde. Der Heizdraht (Pt-Draht, Durchmesser 0,2 mm) war in Form einer ebenen Zickzacklinie (Fig. 2) gebogen und in ein geeignetes Gemisch aus Erdalkalisulfaten und -oxyden eingebettet, das einen harten emailleartigen Überzug von großer Elektronen-Emissionsfähigkeit bildet. Die Anode bestand aus zwei mit Reibung ineinander verschiebbaren Zylindern A_1 und A_2. Ihre Deckel waren je mit einem zentralen Loch versehen, dessen Durchmesser bei den verschiedenen Ausführungen zwischen 0,7 und 3,0 mm lag. Die Wandung des inneren Zylinders wurde mit Glimmer ausgekleidet, so daß die ganze Anode mit mäßiger Reibung über den Kathodenklotz B geschoben werden konnte. Die Entfernung zwischen dem Glühdraht und dem Deckel von A_1 betrug etwa 1 mm. Die Stromzuführung zur Anode erfolgte durch einen dünnen Metallstreifen, der sich federnd an den Zylinder A_2 anlegte. (Siehe Fig. 3.) Der eigentliche feldfreie Beobachtungsraum, der zugleich die zweite Anode bildete, bestand im Prinzip aus einem Metallzylinder C, der ein Loch oder einen Längsschlitz zur Beobachtung des Stoßleuchtens besaß. Die in dem Rohre beim Betrieb mit hohen Spannungen auf-

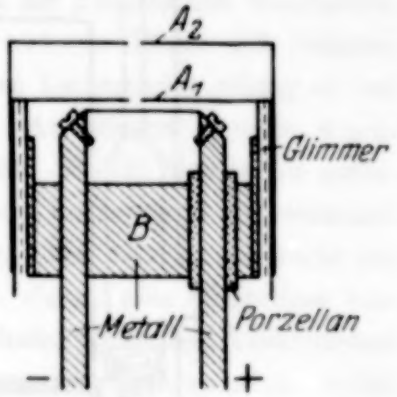


Fig. 1.

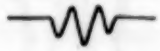


Fig. 2.

tretenden selbständigen Entladungen, die offenbar durch die von den Metallteilen abgegebenen Gase unterhalten wurden, konnten unterdrückt oder wesentlich herabgesetzt werden, wenn die Metallteile mehrere Stunden ausgeheizt wurden. Zu diesem Zwecke mußte der Anodenzylinder C aus dem Bereiche des mit weißem Siegellack aufgekitteten amorphen Quarzfensters F entfernt werden. Er war an einem Bändchen aus Cu-Folie aufgehängt, an dem er durch einen Schliff auf und ab bewegt werden konnte. Durch die Aufhängung erfolgte gleichzeitig die Stromzuführung. Die Ausbildung eines scharf begrenzten Elektronenstrahles war für die verschiedenen Sekundärspannungen außer von der Heizstromstärke in weitem Maße von der Entfernung zwischen A_2 und C abhängig, so daß auch hierfür eine Variationsmöglichkeit dieses Abstandes unerläßlich war. Stationäre Verhältnisse bildeten sich im Stoßrohr immer erst aus, wenn es mehrere Tage im Betrieb war, sei es bei Hochvakuum oder bei Durchströmen eines gelinden Wasserstoffstromes, der durch ein Pd-Röhrchen eingelassen wurde. Überhaupt erwies sich längeres Glühen der Oxydkathode in einer Wasserstoffatmosphäre als sehr günstig, da die Elektronenemission hierdurch bis um mehrere Zehnerpotenzen gesteigert wurde. Die verschiedenen benutzten Rohre hatten im Prinzip eine Form, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist.

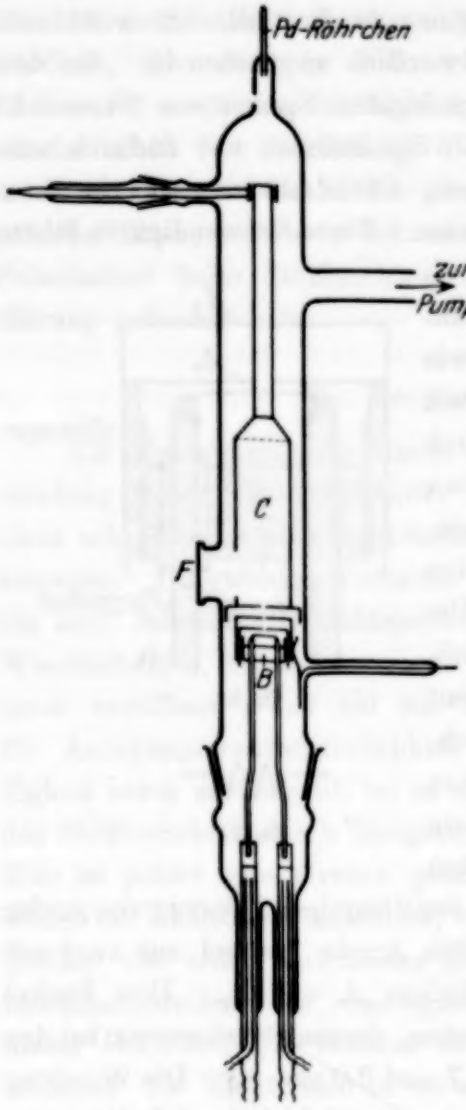


Fig. 3.

Der Druck wurde mit einem Mc Leodschen Manometer gemessen. Um sicher zu sein, daß bei der schnell arbeitenden Pumpe (Quarz-Quecksilber-Stufenstrahlpumpe von Hanff und Buest) trotz des angezeigten Klebevakuums nicht Verunreinigungen wesentliche Beiträge zum

Stoßleuchten lieferten, wurde in einer im Pumpenwege vor das Rohr geschalteten Quecksilberfalle der Hg-Dampf mit flüssiger Luft ausgefroren. Es wurden nur dann Beobachtungen gemacht, wenn sich hierbei visuell kein Leuchten mehr zeigte. Die hier mitgeteilten Meßergebnisse wurden bei verschiedenen Hg-Dampfdrucken zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gewonnen, ohne daß sich in diesem Bereiche — mit Ausnahme der Resonanzlinie — ein merklicher Einfluß des Dampfdruckes hätte nachweisen lassen.

Da kein lichtstarker Spektrograph, weder für das sichtbare Gebiet noch für Ultraviolett zur Verfügung stand, wurde das Stoßleuchten bei großen Geschwindigkeiten zunächst unzerlegt auf Polarisation untersucht. Zur visuellen Beobachtung wurde eine Savartsche Platte mit dahinter geschaltetem Nicol benutzt. Bei der geringen Lichtstärke gelang es nur selten, mit Sicherheit Streifen festzustellen. Aus diesem Grunde wurde zur photographischen Beobachtung geschritten. Hierzu wurde ein natürlicher Kalkspatkristall verwendet, an dessen Vorderseite ein schmaler Spalt aus schwarzem Papier angebracht war. Die beiden senkrecht zueinander polarisierten Komponenten wurden durch eine Quarzlinse hindurch photographiert. Die Eichung dieses photographischen Polarimeters geschah mit Hilfe zweier vorgeschalteter amorpher Quarzplatten, wobei verschiedene Lichtquellen verwendet wurden: a) eine mattierte Azolampe, b) eine Glimmlampe, die Licht bis 300 $m\mu$ emittierte und c) eine Quarzquecksilberlampe. Das Verhältnis der Schwärzung der beiden Komponenten war bei ein und derselben Plattenneigung unabhängig von der Lichtquelle. Bei natürlichem Licht war es gleich Eins.

Um sicher zu sein, daß durch reflektiertes Licht im Stoßrohr nicht irgendwelche Polarisationen vorgetäuscht seien, wurde durch Anlegen eines entsprechenden negativen Potentials an die zweite Anode ein Kanalstrahl erzeugt, der denselben Verlauf wie der Elektronenstrahl nahm. Bei dem erhöhten Dampfdruck ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) konnten wir sicher sein, daß er unpolarisiert war. Es zeigte sich, daß durch Reflexionen an Schneiden oder Wänden im Stoßrohr keinerlei Polarisation eintrat.

Zur Erzeugung der erforderlichen Sekundärspannung diente bis 2500 Volt eine Hochspannungsbatterie, darüber hinaus Elektrisiermaschinen. Die Elektronengeschwindigkeiten wurden zwischen 16 Volt und 15000 Volt variiert. Bei 16 Volt zeigte das Gesamtleuchten deutlich partielle Polarisation parallel zum Elektronenstrahl, die mit wachsender Geschwindigkeit abnahm, um sich bei etwa 100 Volt ganz zu verlieren.

Bei weiterer Steigerung des angelegten Potentials zeigte das Stoßleuchten wiederum partielle Polarisation, aber jetzt senkrecht zum Elektronenstrahl. Ihr Betrag wuchs mit zunehmender Geschwindigkeit. Schon bei etwa 1500 Volt konnte man visuell auf den Platten den Intensitätsunterschied der beiden Komponenten bemerken. Die Aufnahmen wurden mit einem Hartmannschen Mikrophotometer[1]) ausgewertet, indem in der Mitte und nahe den beiden Enden quer über die beiden Spaltbilder hinweg-photometriert wurde. Es zeigte sich bald, daß es genügt, die Intensitäten in der Mitte der beiden Spaltbilder miteinander zu vergleichen. Einige Beispiele solcher Photometerkurven einer Aufnahmereihe sind in Fig. 4

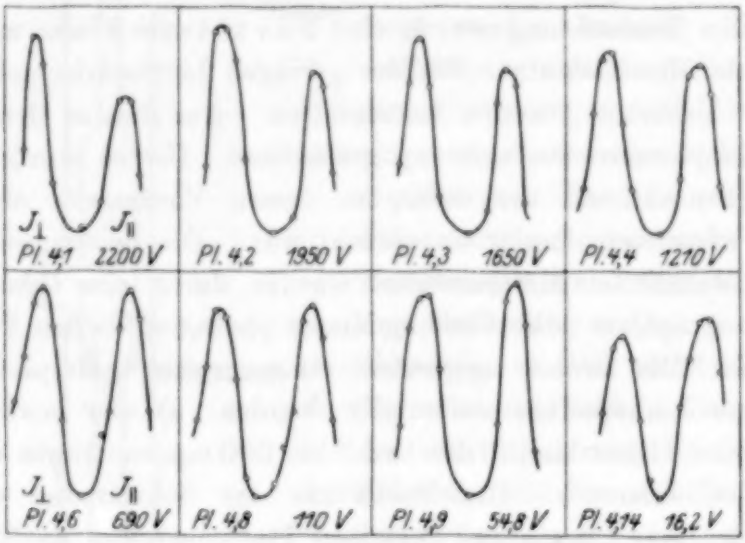


Fig. 4.

gegeben. Trägt man $E_\perp/E_\parallel$, das Verhältnis der Helligkeit der senkrecht und der parallel zum Elektronenstrahl polarisierten Komponenten, als Funktion der Wurzel aus der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen auf, so ergibt sich die Kurve der Fig. 5.

Da die am Gesamtleuchten beobachteten Polarisationsverhältnisse eine Überlagerung von vielleicht gegenläufigen Veränderungen sein konnten, wurde nach Bau eines lichtstarken Quarzspektrographen zur spektralen Zerlegung geschritten. Im Kollimatorrohr war unmittelbar vor der Kollimatorlinse (Quarz-Flußspat-Achromat, 4 cm Öffnung, $f \sim 50$ cm) ein Wollastonsches Doppelsichtprisma aus Quarz (Keilwinkel 45°, Öffnungswinkel etwa 1°) angebracht. Hierdurch kamen

[1]) Herr Prof. Glocker hatte die Freundlichkeit, mir hierfür das Photometer des Röntgenlaboratoriums zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

intensitätsschwächende oder die Polarisationsverhältnisse verwischende Abbildungslinsen in Fortfall. Mit dieser Anordnung lieferte der Spektrograph ein Spektrum, dessen obere Hälfte senkrecht zur unteren polarisiert war. Man hatte also in jeder Spektrallinie nur die Intensität ihrer oberen Hälfte mit der unteren zu vergleichen, um den Polarisationsgrad zu bestimmen. Die Eichung auf Polarisation erfolgte ähnlich wie beim Kalkspatprisma. Da die Quarzlinse des Kollimatorobjektivs aus natürlichem Quarz bestand, sorgte die dadurch bedingte Rotationsdispersion dafür, daß keine der beiden senkrecht zueinander polarisierten Komponenten beim Durchgang durch das Cornuprisma bevorzugt wurde. Daher hatten bei unpolarisiertem Licht beide Komponenten die gleiche Intensität. Das Kameraobjektiv bestand aus einer gewöhnlichen Quarzlinse von 10 oder 20 cm Brennweite. Der Kassettenträger war auf einer Schiene verschiebbar und um eine vertikale Achse schwenkbar angeordnet. Hierdurch war es nach voraufgegangener Eichung möglich, innerhalb kurzer Zeit von einer Kamerabrennweite zur anderen überzugehen. Die Lichtstärke im Ultraviolett betrug bei dem kurzbrennweitigen Objektiv etwa 4,5.

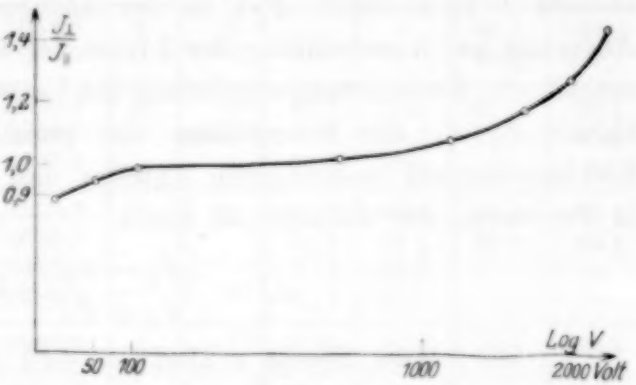


Fig. 5.

Aus äußeren Gründen wurde zunächst bei kleinen und mittleren Geschwindigkeiten zur spektralen Zerlegung geschritten. Die bereits bei der Untersuchung des Gesamtleuchtens beobachtete partielle parallele Polarisation fand ihre Erklärung durch den Umstand, daß die stärksten Linien bei den in Frage stehenden Geschwindigkeiten (etwa 16 bis 30 Volt) — mit Ausnahme der einen wesentlichen Intensitätsbeitrag liefernden Resonanzlinie, die hier keine Polarisation zeigte — partiell parallel zum Elektronenstrahl polarisiert waren. Nur ein kleiner Teil zeigte keine oder partiell-senkrechte Polarisation. Bei den Aufnahmen springt sofort die Tatsache in die Augen, daß Linien ein und derselben Serie gleiche Polarisationsverhältnisse zeigen, ein Umstand, der uns heute nicht mehr verwunderlich erscheint. Es gilt also, eine Art übertragene Prestonsche Regel, die wir, wenn wir nicht im Zeemaneffekt eine viel sauberere und eindeutigere Methode hätten, vielleicht sogar als Anhaltspunkt für Serienbestimmungen benutzen könnten. Dieser Befund legt es nahe,

hinter den beobachteten Polarisationen einen verkappten Zeemaneffekt zu vermuten (vgl. Fußnote 3, S. 678).

C. Versuchsergebnisse.

In Tabelle 1 ist das Beobachtungsmaterial zusammengestellt. Spalte 1 gibt die Zugehörigkeit der Serien an, Spalte 2 die Bezeichnung der Serien mit den von Russell und Saunders[1]) eingeführten Symbolen. Spalte 3 enthält die Gesamtquantenzahl des Laufterms und Spalte 4 die den betreffenden Übergängen entsprechenden Wellenlängen. $\Delta j\uparrow$ in Spalte 5 ist die Änderung in j, die das Atom bei Anregung aus dem Grundzustand 1^1S_0 erleidet, $\Delta j\downarrow$ in der nächsten Spalte die entsprechende Änderung bei Ausstrahlung der Linien der betreffenden Serie. Spalte 7 enthält die Beobachtungsergebnisse des Verfassers und zwar: a) das Verhältnis $J_\parallel : J_\perp$ der Intensitäten des parallel und des senkrecht zum Elektronenstrahl polarisierten Anteiles und b) den Polarisationsgrad Π in Prozenten, der definiert ist durch

$$\Pi = \frac{|J_\parallel - J_\perp|}{J_\parallel + J_\perp} \cdot 100.$$

In der letzten Spalte schließlich sind die Werte von Skinner angegeben und zwar: a) die beobachtete Polarisation Π_{beob} und b) die von ihm auf Grund seiner theoretischen Überlegungen für die Anregungsspannung der betreffenden Linie berechnete Polarisation Π_{ber}. Die in Spalte 7 und 8 angegebenen Beobachtungsdaten beziehen sich auf Messungen bei Elektronen von etwa 20 Volt Geschwindigkeit. Die partielle Polarisation der einzelnen Linien zeigt eine starke Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit. Sie hat ihren größten Wert in der Nähe der Anregungsspannung der betreffenden Linie, um dann nach einem Exponentialgesetz verschieden rasch abzunehmen. Am steilsten ist dieser Abfall bei der Resonanzlinie. Bei etwa 5,6 Volt ergab sie sich zu etwa 30 Proz. senkrecht zum Elektronenstrahl polarisiert in Übereinstimmung mit den Messungen von Ellet, Foote und Mohler (l. c.). Schon bei etwa 8 Volt war sie praktisch unpolarisiert. Die Polarisation der anderen Linien klingt langsamer ab. Die schwächer polarisierten sind bereits bei etwa 40 Volt unpolarisiert, während sich die Polarisation der stärker polarisierten ziemlich weit verfolgen läßt. Bei den Serien $2\,^3P_1 - n\,^3D_2$ und $2\,^3P_1 - n\,^1D_2$ ist noch bei etwa 70 Volt, bei $2\,^3P_2 - n\,^1D_2$ noch bei 80 Volt und bei der Serie $2\,^1P_1 - n\,^1D_2$ sogar noch bis 160 Volt eine

[1]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

Tabelle 1.

1	2 Serie	3 n	4 λ	5 $\Delta j\uparrow$	6 $\Delta j\downarrow$	7 Quarder $J_\parallel : J_\perp$	7 Quarder Π	8 Skinner Π_{beob}	8 Skinner Π_{ber}
Triplettsystem II. Nebenserie	$2^3P_2 - n^3S_1$	2	5460,7	1	−1	8 : 7	7 ∥	0	14 ∥
		3	3341,5			8 : 7	7 ∥	—	—
		4	2925,4			8 : 7	7 ∥	—	—
	$2^3P_1 - n^3S_1$	2	4358,3	1	0	4 : 3	15 ∥	20 ⊥	100 ⊥
		3	2893,6			4 : 3	15 ∥	—	—
	$2^3P_0 - n^3S_1$	2	4046,6	1	1	2 : 1	33 ∥	0	100 ∥
Triplettsystem I. Nebenserie	$2^3P_2 - n^3D_2$	3	3654,8	2	0	—	—	40 ⊥	100 ⊥
		4	3023,5			—	—	40 ⊥	100 ⊥
	$2^3P_2 - n^3D_3$	3	3650,2	3	1	4 : 3	15 ∥	20 ∥	50 ∥
		4	3021,5			4 : 3	15 ∥	20 ∥	50 ∥
		5	2803,5			4 : 3	15 ∥	—	—
	$2^3P_1 - n^3D_2$	3	3125,7	2	1	3 : 2	20 ∥	30 ∥	60 ∥
		4	2652,0			2 : 1	33 ∥	30 ∥	60 ∥
		5	2482,0			3 : 1	50 ∥	—	—
		6	2399,4			3 : 1	50 ∥	—	—
	$2^3P_0 - n^3D_1$	3	2967,3	1	1	2 : 1	33 ∥	20 ∥	100 ∥
Singulettsystem II. Nebenserie	$2^1P_1 - n^1S_0$	3	4916,0	0	−1	11 : 9	10 ∥	—	—
		4	4108,1			11 : 9	10 ∥	0	0
		5	3801,7			11 : 9	10 ∥	—	—
Singulettsystem I. Nebenserie	$2^1P_1 - n^1D_2$	3	5790,7	2	1	7 : 3	40 ∥	30 ∥	60 ∥
		4	4347,6			8 : 3	45 ∥	30 ∥	60 ∥
		5	3906,4			3 : 1	50 ∥	30 ∥	60 ∥
		6	3704,2			3 : 1	50 ∥	—	—
		7	3593,0			3 : 1	50 ∥	—	—
Interkombinationslinien	$2^3P_1 - n^1S_0$	2	4077,8	0	−1	11 : 9	10 ∥	0	0
	$1^1S_0 - n^3P_1$	2	2536,5	1	1	1 : 1	0	—	100 ∥
	$2^3P_2 - n^1D_2$	3	3663,3	2	0	2 : 5	45 ⊥	40 ⊥	100 ⊥
		4	3027,5			2 : 5	45 ⊥	40 ⊥	100 ⊥
	$2^3P_1 - n^1D_2$	3	3131,8	2	1	7 : 3	40 ∥	30 ∥	60 ∥
		4	2655,1			3 : 1	50 ∥	30 ∥	60 ∥
		5	2483,8			4 : 1	60 ∥	—	—
	$2^1P_1 - n^3D_2$	3	5769,6	2	1	—	—	30 ∥	60 ∥

Polarisation von 10 bis 15 Proz. nachweisbar. Hierdurch erklärt sich der Verlauf der Kurve in Fig. 5. Der Anteil der polarisierten Linien an der Gesamtintensität des emittierten Lichtes nimmt mit wachsender Elektronengeschwindigkeit stark ab.

Die Polarisation wird im allgemeinen durch äußere Magnetfelder gestört. Nur Felder bis etwa 60 Gauß in Richtung des Elektronenstrahls waren ohne Einfluß auf die Polarisationsverhältnisse, bewirkten aber eine merkliche Helligkeitszunahme des Stoßleuchtens. Ließen wir ein Feld von etwa 20 Gauß senkrecht zum Elektronenstrahl und zur Beobachtungsrichtung einwirken, so trat eine 25 bis 30proz. Abnahme der Polarisation ein, die ohne magnetisches Feld beobachtet wird. Ein Feld der gleichen Stärke, in der Beobachtungsrichtung und senkrecht zum Elektronenstrahl angelegt, hatte fast vollständige Depolarisation zur Folge. Der Einfluß des Erdfeldes konnte vernachlässigt werden, so daß sich ein besonderer Schutz hierfür erübrigte. Lediglich gegen Störungen durch äußere Felder der näheren Umgebung (Widerstände usw.) wurde das Stoßrohr für gewöhnlich mit einem doppelten Mantel aus Dynamoblech umgeben. Dies erwies sich als völlig ausreichend.

D. Diskussion der theoretischen Überlegungen.

Die einfachste Vorstellung des Stoßvorganges, aus dem eine eventuelle partielle Polarisation resultieren könnte, haben einerseits Kossel und Gerthsen (l. c.), andererseits Ellet, Foote und Mohler (l. c.) entwickelt. Erstere nahmen einen klassischen quasielastisch-isotrop gebundenen Oszillator an, der unter bestimmten Bedingungen von einem fliegenden Elektron angestoßen wird [1]). Dabei soll an den Oszillator ein durch die $h\nu$-Beziehung definierter Energiebetrag abgegeben werden. Unter Berücksichtigung des Energie- und Impulssatzes resultiert alsdann eine bestimmte, nur noch von der Anfangsgeschwindigkeit v des stoßenden Elektrons abhängige Richtung, in der der angestoßene Oszillator ausschwingt. Letztere nehmen ein Atom mit dem Drehimpuls j_0 an, dem durch das stoßende Elektron, das gerade die Energie zur Anregung der Hg-Resonanzlinie haben soll, ein zusätzlicher Drehimpuls $\Delta j = 1$ (wegen des Überganges $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$) senkrecht zur Stoßrichtung übertragen wird. Bei räumlicher Mittelung über sämtliche möglichen Anfangslagen der j_0-Vektoren resultiert eine elliptische Schwingung, die sich als partielle Polarisation des emittierten Lichtes offenbaren müßte. Diesen beiden Betrachtungsweisen ist gemein, daß schon durch die Richtung des Stoßes allein die Richtung des daraufhin emittierten Lichtes bestimmt wird. Der experimentelle Befund bei den D-Linien und bei der

[1]) Diese Betrachtung ist in Punkt 1 der Einleitung etwas modifiziert, indem auch die Flugrichtung des Stoßelektrons nach dem Stoße berücksichtigt wird.

Hg-Resonanzlinie widersprach dem, was man nach diesen Vorstellungen erwarten mußte.

Einen Schritt weiter in seinen theoretischen Überlegungen geht Skinner (l. c.). Er übernimmt zwar als wesentlichen Punkt die Vorstellung von Ellet, Foote und Mohler, wonach bei jedem Stoß ein Impulsmoment Δj senkrecht zur Stoßrichtung übertragen werden soll. Als neuen Gesichtspunkt bringt er aber einen Richteffekt hinzu, der an die Richtung nicht des jeweils stoßenden Elektrons, sondern des gesamten Elektronenstrahles gebunden ist. Er postuliert ein magnetisches Feld in dieser Richtung, das eine magnetische Aufspaltung der Terme, also eine Richtungsquantelung der innerhalb des Elektronenstrahles liegenden Atome bedingt. Daß er dieses Feld nicht nur als Hilfshypothese betrachtet, erhellt aus dem Umstande, daß er zur Erklärung der Diskrepanz bei der Resonanzlinie die von Goudsmit und Uhlenbeck (l. c.) postulierten „Elektronenmagnete" heranzieht, die auch parallel zum Elektronenstrahl gerichtet sein sollen. Wir haben auch bei Skinner eine „Erinnerung" des Atoms an die Stoßrichtung, die sogar die Verweilzeit überdauert.

Die in der Einleitung unter Punkt 2 und 3 mitgeteilten Betrachtungen verzichten eigentlich vollständig auf eine beim Stoß durch Energiebilanz oder sonstwie übertragene Richtung, schieben vielmehr die beobachtete Polarisation auf Einwirkungen, die andere Elektronen des Strahles auf das zuvor angeregte Atom während des Emissionsprozesses ausüben.

Die Skinnerschen Überlegungen haben den großen Vorteil, schon jetzt quantitative Aussagen zu gestatten, was bei den zuletzt genannten Vorstellungen noch nicht möglich ist.

Weiteren Versuchen soll es vorbehalten bleiben, zu klareren Aussagen zu führen. Gegenwärtige Versuche bewegen sich in der Richtung, einmal den eventuell vorhandenen Elektronenmagneten, kurz bevor sie zum Stoß kommen, eine bestimmte Einstellung aufzuzwingen, andererseits das polarisierte Resonanzlicht durch geeignete Absorptionsmessungen auf seine Struktur zu untersuchen.

Vorliegende Arbeit ist zu einem wesentlichen Teil durch Mittel ermöglicht worden, die der Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt hat, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Stuttgart, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, Dezember 1926.

Die spektrale Verteilung der Polarisation bei der Zerstreuung des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Der Gang der Polarisation im Spektrum des von einem trüben Medium gestreuten Lichtes weist einige Besonderheiten auf. Diese Besonderheiten werden hier vom Standpunkt der Mieschen Theorie erläutert, hauptsächlich im Hinblick auf die Polarisation des Himmelslichtes.

Obwohl die Polarisation des Lichtes in trüben Medien seit Tyndall[1]) in einer Reihe von Jahrzehnten erforscht wird, blieb doch die Frage über die spektrale Verteilung der Polarisation des von einem trüben Medium gestreuten Lichtes bis zur letzten Zeit offen.

Die älteren experimentellen Arbeiten über diesen Gegenstand von Cornu und Pertner sind neuerdings durch die Messungen von Hauer[2]) (künstliche trübe Medien) und Kalitin[3]) (Himmelslicht) im wesentlichen erweitert worden, weshalb man jetzt auch an eine eingehendere theoretische Behandlung des Problems herantreten kann.

Die Zerstreuung des Lichtes in jedem trüben Körper wird erstens durch die optischen Eigenschaften einzelner streuender Zentren dieses Körpers und zweitens durch die Zusammenwirkung dieser Zentren miteinander bedingt. Falls die Konzentration dieser Zentren klein ist, kann die mehrfache Streuung und die Interferenz des von verschiedenen Zentren gestreuten Lichtes vernachlässigt werden. Somit gelangen wir zu dem Schluß, daß bei kleiner Konzentration der streuenden Elemente die optischen Eigenschaften des ganzen Körpers eine gewisse Analogie mit den entsprechenden Eigenschaften einzelner seiner Elemente aufweisen. Vorläufig werden wir nur diesen Fall betrachten.

Sind die streuenden Teilchen homogene Kugeln, so wird die Zerstreuung von Licht an ihnen durch die Theorie von Mie[4]) bestimmt. Inwieweit wir also weiterhin diese Theorie gebrauchen werden, müssen wir die Kugelgestalt der streuenden Teilchen von vornherein postulieren.

Bei kleineren Teilchen muß das in der Tat die wahrscheinlichste Form sein, insofern in diesem Falle die Kräfte der Oberflächenspannung relativ sehr groß sind.

---

[1]) Tyndall, Proc. Roy. Soc. London (A) **17**, 1869.
[2]) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **57**, 145, 1918.
[3]) N. N. Kalitin, Journ. f. Meteorologie und Geophysik (russisch) **61**, 1926.
[4]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 428, 1908.

Die Theorie von Mie erlaubt die Intensitäten i_1 und i_2 der beiden Komponenten des gestreuten Lichtes, deren elektrischer Vektor normal bzw. parallel zur Fläche der Einfalls- und Zerstreuungsrichtung gerichtet ist, zu berechnen. Obwohl die numerische Auswertung dieser Aufgabe bei größeren Teilchen sehr schwierig ist, liegen doch jetzt schon zahlreiche Rechnungsergebnisse über diesen Gegenstand vor, insbesondere in den

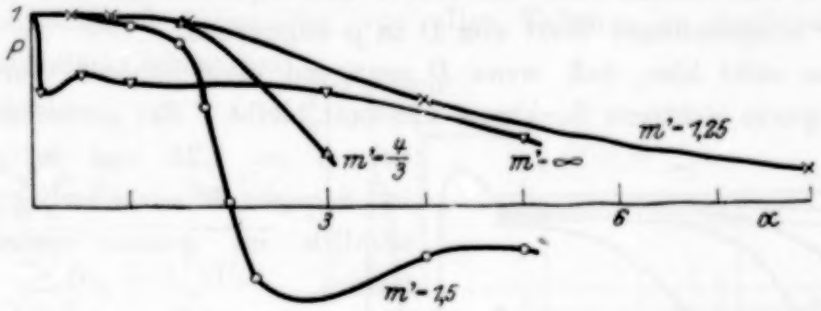


Fig. 1.

Arbeiten von Hans Blumer[1]). Von diesen Rechnungen ausgehend, kann man sich ein umfangreiches Bild der Änderung von i_1 und i_2 als Funktion der Wellenlänge λ, der Teilchengröße und den optischen Eigenschaften des Teilchens zusammenstellen. Sind i_1 und i_2 bekannt, so erhält man den Wert der relativen Polarisation P des gestreuten Lichtes[2]) aus dem Ausdruck:

$$P = \frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2} = f(\alpha).$$

In Fig. 1 ist graphisch der Gang der Funktion

$$P = f(\alpha)$$

für verschiedene Fälle dargestellt, wobei

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda'}$$

ist.

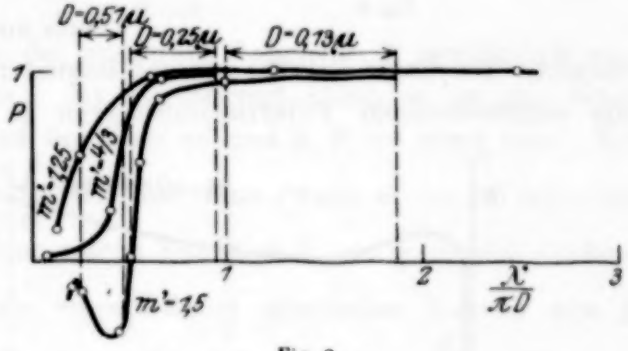


Fig. 2.

D ist hier der Durchmesser des streuenden Teilchens und λ' die Wellenlänge des Lichtes in dem Medium, welches das streuende Element umgibt; m' bedeutet den Brechungsindex des Teilchens relativ zum Medium. Die Fälle in Fig. 1 bis 4 entsprechen einem Ablenkungswinkel Θ (Winkel zwischen der Primär- und Sekundärrichtung der Strahlen) gleich 90°.

---

[1]) Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 1926.

[2]) Für einige Fälle wurde der Wert von P (für größere Teilchen) von M. Schirmann (Ann. d. Phys. **59**, 493, 1919) berechnet.

In Fig. 2 ist der Zusammenhang zwischen P und $\frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda'}{\pi D}$ gegeben. Es sind hier relative Wellenlängen auf der Abszissenachse aufgetragen. Gibt man der Konstante D verschiedene Werte, so kann man immer aus den gegebenen Kurven denjenigen Teil ausschneiden, welcher dem sichtbaren Spektrum entspricht ($400\,\mathrm{m}\mu < \lambda < 750\,\mathrm{m}\mu$ in Luft). In Fig. 2 sind solche Teile der Kurve herausgeschnitten und bei jedem Teil der entsprechende Wert von D in μ angegeben.

Man sieht hier, daß, wenn D genügend klein ist, der Wert von P für das ganze sichtbare Spektrum konstant bleibt. Bei größerem D und bei $m' = 1{,}25$ und $m' = 1{,}33$ ist dagegen P veränderlich; es ist nämlich im ganzen untersuchten Gebiet

$$\frac{dP}{d\lambda'} > 0.$$

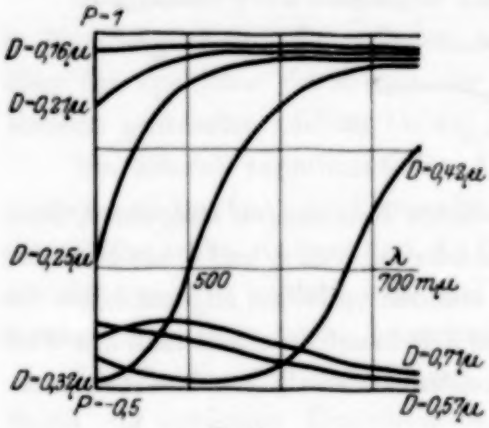


Fig. 3.

Bei $m' = 1{,}5$[1]) ist der Gang der Kurve komplizierter; $\frac{dP}{d\lambda'}$ hat hier auch negative Werte und wird dabei zweimal gleich Null, was einem Maximum und einem Minimum von P entspricht. Da dieser Fall für uns von besonderem Interesse ist, so sind noch die entsprechenden Polarisationskurven in Fig. 3 für verschiedene D

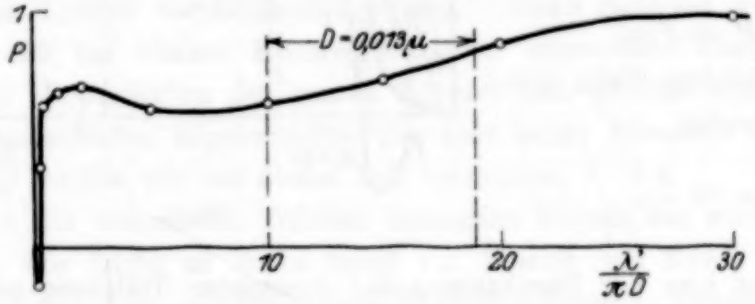


Fig. 4.

zusammengestellt. Analog der Fig. 2 gibt die Fig. 4 P als Funktion von $\frac{\lambda'}{\pi D}$ für den Grenzfall, wenn $m' = \infty$. Hier nimmt $\frac{dP}{d\lambda'}$ auch abwechselnd positive und negative Werte an. Schließlich geben die Fig. 5 und 6 den

[1]) Der Punkt für $\alpha = 5$ bei $m' = 1{,}5$ ist nach den Rechnungen von B. B. Ray (bei H. Blumer, l. c. entnommen) für $m' = 1{,}47$ erhalten; somit ist der entsprechende Wert von P für $m' = 1{,}5$ als ein angenäherter anzusehen.

Zusammenhang zwischen P und $\frac{\lambda'}{\pi D}$ bzw. λ', wenn $\Theta = 135^0$, und die Fig. 7 und 8 denselben Zusammenhang, wenn $\Theta = 45^0$ ist.

Wollen wir von dem theoretischen spektralen Polarisationsbild zu demjenigen, welches experimentell beobachtet werden kann, übergehen, so müssen wir in Betracht ziehen, daß in Wirklichkeit fast alle trüben Körper aus Elementen verschiedener Größe aufgebaut sind. Dann muß die Polarisation des gesamten, von allen Teilchen in gegebener Richtung gestreuten Lichtes (bei $\lambda = \text{const}$)

$$P = \frac{\sum_{\alpha=0}^{\alpha=\infty} P_\alpha (i_{1_\alpha} + i_{2_\alpha}) C_\alpha}{\sum_{\alpha=0}^{\alpha=\infty} (i_{1_\alpha} + i_{2_\alpha}) C_\alpha}$$

sein. Hier bedeutet C_α die Konzentration der lichtzerstreuenden Elemente der gegebenen Größe α.

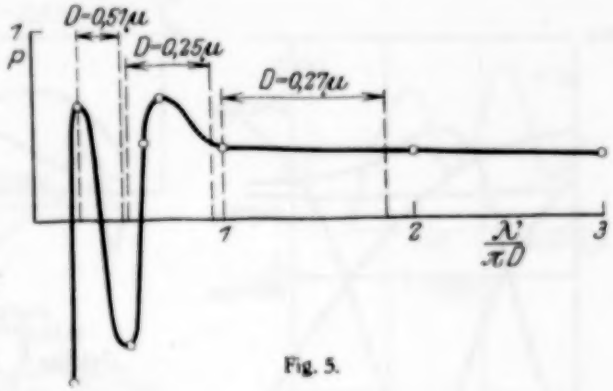


Fig. 5.

Selbstverständlich muß C_α bei allen α so klein sein, daß mehrfache Streuung genügend schwach bleibt. Da die Funktion

$$C_\alpha = \varphi(\alpha)$$

meist unbekannt ist, so kann der spektrale Gang von P gewöhnlich nur qualitativ festgestellt werden. Ist α genügend klein, so ist der Wert von D auch klein, und es muß bei allen m' und λ $P = \text{const}$ sein. Bei wachsendem D wird zuerst $\frac{dP}{d\lambda} > 0$ und dann (wenn $m' = 1{,}5$ ist) wird $\frac{dP}{d\lambda} < 0$. Man kann auch eine solche Funktion $C_\alpha = \varphi(\alpha)$ sich denken, bei welcher die Überlagerung verschiedener spektraler Kurven von P schließlich eine horizontale Kurve ergibt, daß also wieder $\frac{dP}{d\lambda} = 0$ wird.

Am häufigsten muß, wie es aus den vorgeführten Kurven zu sehen ist, der Fall eintreten, daß die Polarisation mit zunehmender Wellenlänge wächst. Diese Tatsache ist auch experimentell durch die Messungen von Hauer nachgewiesen worden. Man könnte in diesem Falle auch die Wirkung der mehrfachen Zerstreuung suchen, da ja die blauen Strahlen intensiver zerstreut, also auch stärker depolarisiert werden als die roten; doch zeigen die Beobachtungen der Polarisation des Himmelslichtes von Kalitin[1]), daß das nicht immer der Fall ist. Die Messungen, welche

[1]) l. c.

er bei $\Theta = 90^0$ veranstaltete, zeigten folgendes. Bei wenig trübem Himmel ist gewöhnlich $\frac{dP}{d\lambda} > 0$, was darauf deutet, daß nur relativ kleine Teilchen sich in der Atmosphäre befinden. Dieselbe Erscheinung wird häufig vor dem Regen beobachtet. Hier kann angenommen werden, daß bei den Teilchen, die die Änderung der Polarisation mit der Wellenlänge bedingen, $m' < 1{,}5$ sein muß. Es können also Nebelteilchen mit

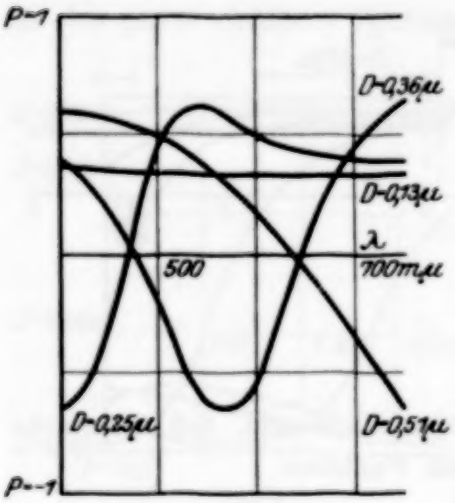


Fig. 6.

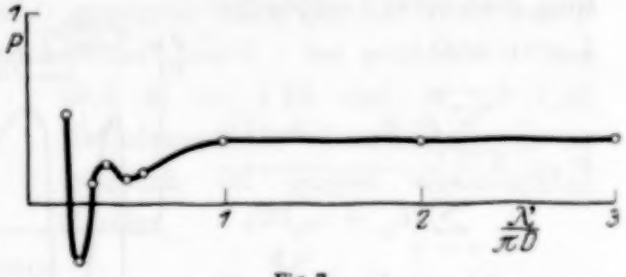


Fig. 7.

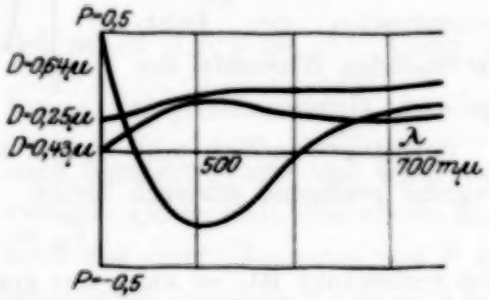


Fig. 8.

$m' = 1{,}33$ hier eine Rolle spielen. Wird die Atmosphäre durch andere Beimengungen getrübt, z. B. durch Rauch oder Staub, so wird $\frac{dP}{d\lambda} < 0$, oder es treten Minima und Maxima auf, die auf die Anwesenheit größerer Teilchen mit $m' \geqslant 1{,}5$ deuten. Entsprechende Kurven, die aus der erwähnten Arbeit von Kalitin für Himmelslicht entnommen sind, gibt die Fig. 9 wieder[1]). Ein Vergleich mit den theoretischen Kurven erlaubt auch hier (unter der Annahme, daß $m' = 1{,}5$ ist) die möglichen Teilchengrößen festzustellen. Jedenfalls muß betont werden, daß hier nur die Form der Kurve ausschlaggebend ist, da ja der absolute Wert von P von der Konzentration C_a und dem Depolarisationsgrad abhängig und theoretisch nicht festzustellen ist. Deshalb ist der Maßstab der theoretischen Kurven in Fig. 10 so gewählt, daß sie möglichst ähnlich den

[1]) Die Experimentalkurven tragen dieselben Nummern wie in der Arbeit von Kalitin.

experimentellen Kurven verlaufen. Es ist selbstverständlich, daß hier nur die am meisten charakteristischen Kurven angegeben sind. Oft werden mehrere Maxima von P beobachtet (Fig. 10), welche wahrscheinlich verschiedenen Teilchenarten zuzuschreiben sind.

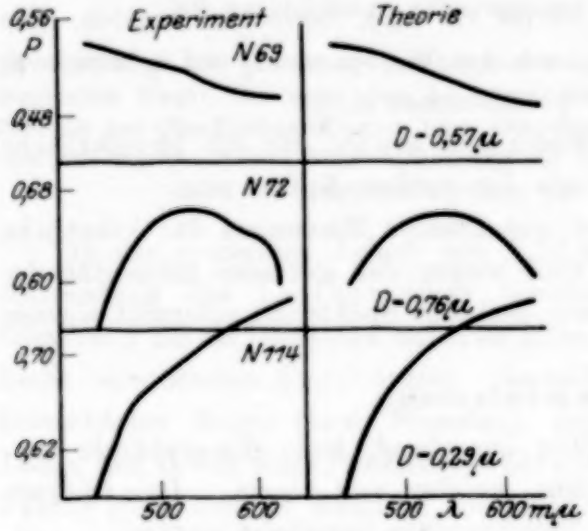


Fig. 9.

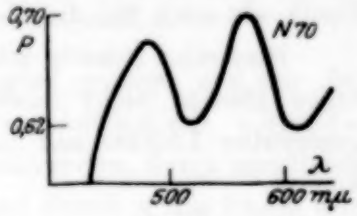


Fig. 10.

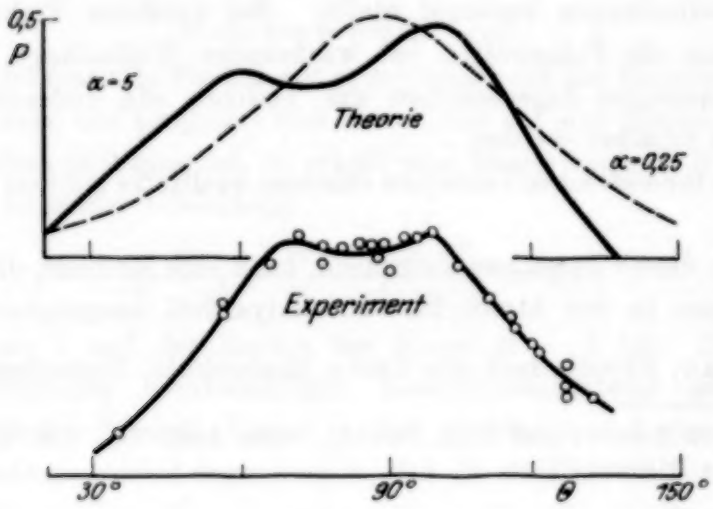


Fig. 11.

Natürlich ist es sehr schwer, auf Grund nur einer einzigen Kurve für $\Theta = 90^0$ eine Auskunft über die streuenden Teilchen in der Atmosphäre zu bekommen, weshalb es von Nutzen wäre, entsprechende Messungen bei $\Theta = 45^0$ und $\Theta = 135^0$ vorzunehmen. Wenigstens zeigt die Theorie, daß in diesen Fällen P mit λ sich bedeutend ändern muß (Fig. 5, 6, 7 und 8).

Andererseits könnte man auch den Gang von P mit sich änderndem Θ eingehender studieren. Wie die Fig. 11 zeigt, kann eine entsprechende experimentelle Kurve für die Polarisation des Lichtes in der unteren Atmosphärenschicht, die einer Arbeit von Karrer und Smith[1]) entnommen ist, theoretisch als eine Überlagerung von zwei Kurven, bei welchen $\alpha = 0{,}25$ und $\alpha = 5$ ist ($m' = 1{,}5$), betrachtet werden. Die theoretischen Zahlen für P sind nach den Werten von i_1 und i_2 berechnet, die aus der Arbeit von Blumer[2]) entnommen sind.

Jedenfalls würden solche Messungen sowohl für die physikalische Optik als auch für die Meteorologie von großem Nutzen sein.

Bisweilen konnte ich solche quantitative Messungen für künstliche trübe Medien nicht ausführen, weil wegen der geringen Intensität des gestreuten Lichtes nur ein kleiner Teil des Spektrums erforscht werden konnte.

Zusammenfassung.

1. Von der Theorie von Mie ausgehend, kann die spektrale Verteilung der Polarisation im Lichte, welches von einem trüben Körper gestreut wird, als Funktion der Teilchengröße berechnet werden.

2. Dabei zeigt sich, daß bei genügend kleinen Teilchen die Polarisation für alle Wellenlängen konstant bleibt. Bei größeren Teilchen wächst am häufigsten die Polarisation bei wachsender Wellenlänge, doch kann auch bei passenden Eigenschaften der Teilchen ein anderer Gang der Polarisation erhalten werden.

3. Die theoretischen Tatsachen stimmen qualitativ mit dem Experiment überein.

4. Von diesen Tatsachen ausgehend, kann eine Methode, die trübenden Beimengungen in der Atmosphäre zu analysieren, ausgearbeitet werden.

Moskau, Physik. Inst. der Techn. Hochschule, Dezember 1926.

---

[1]) Enoch Karrer und U. M. Smith, Journ. Amer. Opt. Soc. **7**, 1911, 1923.
[2]) Hans Blumer, l. c.

Die Isophoten auf einer Kugel. Eine Ergänzung zur gleichnamigen Arbeit von Adolf Hnatek[1]).

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Es wird hier die Gleichung der Isophoten auf einer vom parallelen Lichte beleuchteten Kugel, die nach dem Lambertschen Gesetz erhalten ist, durch Einführung der Oberflächenreflexion bzw. Oberflächenzerstreuung des Lichtes ergänzt, wodurch eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten wird. Ferner wird die mögliche Wirkung der Schatten besprochen.

In der genannten Arbeit von A. Hnatek wird gezeigt, daß nur die Anwendung des Lambertschen Gesetzes eine physikalisch mögliche Gleichung für die Isophoten auf einer diffus reflektierenden, durch paralleles Licht beleuchteten Kugel ergibt. Bezeichnet man durch α die Phase der beleuchteten Kugel (bzw. Planeten), durch ω und ψ entsprechend die Länge und Breite eines Punktes auf der Planetenoberfläche (von demjenigen Punkte gemessen, in welchem die Oberfläche normal zur Beobachtungsrichtung ist)[2]), so bekommt man für die relative Oberflächenhelligkeit v dieses Punktes einen Ausdruck

$$v = \cos\psi \cos(\omega - \alpha).$$

Verbindet man alle Punkte mit gegebenem v auf der Planetenoberfläche durch eine Linie, und projiziert man diese Linie auf eine Fläche, die normal zur Beobachtungsrichtung ist, so erhält man immer nach A. Hnatek eine Ellipse mit folgender Gleichung:

$$\frac{x^2}{1-v^2} + \frac{(y - v\sin\alpha)^2}{(1-v^2)\cos^2\alpha} = 1, \qquad (1)$$

wobei $v_{max} = 1$ und der Radius der Kugel $R = 1$ ist. Die y-Achse des entsprechenden rechtwinkligen Koordinatensystems ist dabei in der Ebene Erde—Planet—Sonne in der Richtung nach der Sonne gelagert[3]). Außerdem wird angenommen, daß die einfallenden Sonnenstrahlen parallel sind.

Die Untersuchung dieser sowie einiger anderer Formeln erlaubt Hnatek den Schluß zu ziehen, daß nur die vorstehende Gleichung als physikalisch möglich anzusehen ist.

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 143, 1926.

[2]) Die positive Richtung für ω ist diejenige, welche auf dem kürzesten Wege zum hellsten Punkte führt.

[3]) Die Gerade, die den Beobachter mit dem Planetenzentrum verbindet, durchschneidet die Koordinatenfläche in einem Punkte, für welchen $x = 0$, $y = 0$ ist.

Doch zeigt ein Vergleich mit der Wirklichkeit, daß auch diese Gleichung einer Korrektion bedarf, um dem Experiment nahezukommen. Für den Fall nämlich, daß $\alpha = 0$ ist, müssen die Isophotengleichungen die Form

$$x^2 + y^2 = 1 - v^2$$

annehmen. Die Isophoten sind also Kreise mit dem Radius $1 - v^2$. Für die Peripherie der Planetenscheibe ($R = 1$) wird

$$x^2 + y^2 = 1$$

sein. Somit muß in diesem Falle $v = 0$ sein, was bekanntlich der Wirklichkeit nicht entspricht. (Tatsächlich ist hier immer $v > 0$.) Da auch zahlreiche andere Beobachtungen[1]) zeigen, daß das Lambertsche Cosinusgesetz dem Experiment nicht entspricht, so muß, wie es auch Hnatek vermutet, eine Korrektion durch Einführung von Oberflächenreflexion oder Oberflächenzerstreuung gefunden werden.

In allgemeiner Form habe ich diese Korrektion zum Cosinusgesetz eingeführt und für einige Fälle eine Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden[2]). Da aber die Eigenschaften einer Planetenoberfläche sehr verschieden sein können, so muß man hier die Frage in erweiterter Form betrachten.

Es kann als experimentell bestätigt angenommen werden, daß im Falle einer genügend matten Oberfläche das von Innen kommende Licht dem Cosinusgesetz folgt. Außerdem wird das Licht von der Oberfläche reflektiert bzw. zerstreut.

Im Fall von Reflexion müssen die einzelnen Elementarspiegel so gelagert sein, daß die Normale zur Spiegelfläche in der Ebene Sonne–Planet–Erde liegt und den Winkel α in zwei gleiche Hälften teilt, da ja der Einfallswinkel i dem Reflexionswinkel r gleich sein muß. Also ist

$$i = \frac{\alpha}{2}.$$

Dann muß der Zuwachs f der Helligkeit, welcher durch die Oberflächenreflexion bedingt ist, eine Funktion von i bzw. α sein.

Wie bekannt, ist nach Fresnel (für unpolarisiertes Licht)

$$f = k \cdot F(i) = K \cdot \frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i-d)}{\sin^2(i+d)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-d)}{\operatorname{tg}^2(i+d)}\right],$$

---

[1]) Vgl. G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **20**, 358, 1926; Hans Schulz, ebenda **31**, 496, 1925.

[2]) ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

wo K ein Proportionalitätsfaktor und

$$d = \arcsin \frac{\sin i}{n}$$

ist. n bedeutet hier den Brechungsexponenten des Elementarspiegels.

Bei gegebenem α muß also f proportional K sein.

Außer der Reflexion können die Oberflächenelemente das Licht nach verschiedenen Gesetzen zerstreuen [1]). Dabei ist immer für jedes einzelne Element die Intensität des zerstreuten Lichtes eine Funktion des Winkels zwischen Einfalls- und Zerstreuungsrichtung, also wiederum des Winkels α.

Dementsprechend können wir ganz allgemein schreiben, daß f eine Funktion von α ist:

$$f = K \cdot \varphi(\alpha).$$

K kann dabei konstant oder eine Funktion von α, ψ und ω sein:

$$K = \varphi_1(\alpha, \psi, \omega).$$

Deshalb ist

$$f = \varphi(\alpha) \cdot \varphi_1(\alpha, \omega, \psi).$$

Nehmen wir vorläufig an, daß [2])

$$\varphi_1(\alpha, \psi, \omega) = \text{const},$$

so ist auch

$$f = \text{const}$$

bei gegebener Phase α. Dann muß die gesamte Oberflächenhelligkeit

$$v' = v + f$$

sein. Daraus erhält man

$$v = v' - f.$$

Nach Einführung in (1) bekommen wir die Isophotengleichung:

$$\frac{x^2}{1 - (v' - f)^2} + \frac{[y - (v' - f)\sin\alpha]^2}{[1 - (v' - f)^2]\cos^2\alpha} = 1, \qquad (2)$$

wobei jetzt $v_{max} = 1 + f$ ist.

Für die Helligkeit v_p auf der Peripherie der Planetenscheibe bekommt man dann für $\alpha = 0$:

$$v_p = f,$$

---

[1]) Vgl. Hans Blumer, ZS. f. Phys. **38**, 304, 1926; G. I. Pokrowski, ebenda **35**, 464, 1926; **40**, 278, 1926.

[2]) Es muß bemerkt werden, daß diese Annahme etwas anderes ist als die Annahme, welche gewöhnlich für die Verteilung der Oberflächenelemente gemacht wird. Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **35**, 34, 1924; Hans Schulz, ebenda **31**, 496, 1925. Hier ist das aber nicht von großer Bedeutung, da alle unsere Betrachtungen qualitativ sind.

also $v_p > 0$, was mit dem Experiment übereinstimmt. Dabei wird f besonders groß sein, weil man bei $\alpha = 0$ keine beschattete Stelle sehen kann.

Ist $\alpha \neq 0$, so sind die Isophotenellipsen mit den Halbachsen

$$\sqrt{1-(v'-f)^2} \quad \text{und} \quad \cos\alpha\sqrt{1-(v'-f)^2}.$$

Die Ellipse, die die geometrische Schattengrenze darstellt, hat dabei die Halbachsen

$$1 \text{ und } \cos\alpha$$

und die Koordinaten des Zentrums: $x = 0$, $y = 0$.

Die Isophote, welche $v' = 0$ entspricht, hat aber die Halbachsen

$$\sqrt{1-f^2} \quad \text{und} \quad \cos\alpha\sqrt{1-f^2},$$

wo die Koordinaten des Zentrums $x = 0$, $y = -f\sin\alpha$ sind.

Es muß somit der beleuchtete Teil der Planetenscheibe etwas breiter ausfallen, als es bei dem Lambertschen Gesetz zu erwarten wäre. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß wir bei der Annahme

$$f = \text{const bei } (\alpha = \text{const})$$

zulassen müssen, daß die Planetenoberfläche genügend rauh (mit Bergen bedeckt) oder mit einer trüben Atmosphäre umgeben ist, weil sonst die erhaltene Tatsache physikalisch unmöglich wäre[1]). Jedenfalls muß hier f immer klein im Vergleich mit 1 bleiben.

Es kann eine einfache Methode angegeben werden, den Wert von f zu ermitteln. Ist $\alpha = 90^0$, so gehen die Isophotenellipsen in gerade Linien über. Dabei muß die Isophote $v' = 0$ vom Nullmeridian der Planetenscheibe gerade auf f entfernt sein, wenn der Halbmesser der Scheibe gleich 1 angenommen wird.

Zum Schluß sei noch auf die Wirkung der Schatten hingewiesen, die bei Oberflächen von gröberer Struktur eine bedeutende Rolle spielen können. Projiziert man eine beschattete Stelle auf eine Fläche, die senkrecht zur Beobachtungsrichtung ist, so wird der Inhalt S dieser Projektion proportional

$$\sin(i-r) = \sin\alpha$$

sein, wo i den Einfalls- und r den Reflexionswinkel bedeutet. Ist S der Proportionalitätsfaktor, so findet man, daß

$$S' = S\sin\alpha$$

---

[1]) Vgl. Ph. Fauth, Astr. Rundschau **3**, 152, 1900; W. H. Pickering, Ann. Harvard Coll. Obs. **32**, 162, 1900.

ist. Wächst der absolute Wert von r bei konstantem i, so wird ein Teil der beschatteten Oberfläche von den Unebenheiten wieder verdeckt. Diese Verdeckung kann nach verschiedenen Gesetzen sich vollziehen. Die einfachste Annahme wäre hier, daß der sichtbare Teil von S proportional $\cos r$ ist.

Somit müßte das Verhältnis p' des Inhalts der Projektion der ganzen Oberfläche Q auf eine der Beobachtungsrichtung normale Fläche zum Inhalt der Projektion des Schattens auf dieselbe Fläche bei allen r durch folgende Formel gegeben sein:

$$p' = \frac{S \sin\alpha \cos r}{Q \cos r} = p \sin\alpha.$$

Das gilt selbstverständlich nur für $i \geqslant r$. Ist aber $i < r$, so kann es bei den meisten rauhen Oberflächen gar keine Schatten geben, weshalb in diesem Falle

$$p' = 0$$

ist. Aus dem Gesagten folgt, daß die mittlere Helligkeit der betrachteten Oberfläche

$$H = H_0 (1 - p \sin\alpha)$$

sein muß, wenn $i \geqslant r$, und dagegen

$$H = H_0,$$

wenn $i < r$ ist. Auf mehrfache Lichtzerstreuung wird dabei verzichtet.

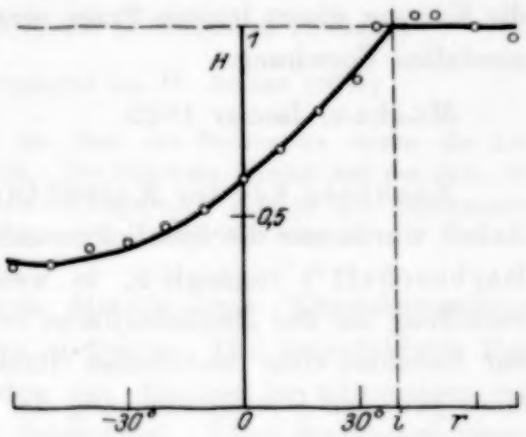


Fig. 1.

Um diese Betrachtungen zu illustrieren, sind in Fig. 1 einige Versuchsergebnisse vorgeführt. Auf der Ordinatenachse ist die Helligkeit H (in relativen Einheiten) aufgetragen, und auf der Abszissenachse die Werte der Winkel r. Es sind die Beobachtungen für eine grobkörnige (Korngröße von 0,1 bis 1 mm), berußte Fläche gegeben. Die Helligkeit wurde mit Hilfe eines Weberschen Photometers ermittelt. In den Strahlengang war ein grünes Lichtfilter [mit einer Maximaldurchlässigkeit[1]) bei $\lambda = 512\,\mathrm{m}\mu$] eingeschaltet. Die Versuchspunkte schmiegen sich gut an die Kurve[2]) an, deren Konstanten $H_0 = 1$ und $p = 0{,}62$ sind. Wie aus der Figur ersichtlich, ist hier $i = 40^0$.

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **35**, 468, 1926.

[2]) In diesem Falle wird auf die Oberflächenreflexion verzichtet. Würde man auch diesen Faktor in Betracht ziehen, so würde p größer ausfallen.

Alles Gesagte zeigt, daß man wirklich bei $\alpha = 0$ eine größere Helligkeit erhält als in anderen Fällen, wie es hier auch schon früher bemerkt worden ist. Um die Wirkung der Schatten in Betracht zu ziehen, müßte man also in die Isophotengleichung (2) anstatt des Wertes f den Wert $f - p \sin \alpha$ einsetzen. Das würde unsere Annahme

$$f = \text{const} \quad \text{bei} \quad \alpha = \text{const}$$

nicht stören, insofern p selbst von i unabhängig bleibt. Allerdings bedarf die Klärung dieser letzten Frage einer weiteren theoretischen und experimentellen Forschung.

Moskau, Januar 1927.

Nachtrag bei der Korrektur. Erst nach der Absendung dieser Arbeit wurde mir die kürzlich erschienene Abhandlung von Markov und Barbascheff[1]) zugänglich, in welcher die Verfasser die Helligkeitsverteilung auf der Mondoberfläche behandeln. Dabei gelangen sie unter der Annahme einer bestimmten Struktur der Oberfläche des Mondes zu einer gewissen Übereinstimmung der Theorie und des Experiments. Es muß jedenfalls betont werden, daß auch in diesem Falle die Oberflächenreflexion bzw. Oberflächenzerstreuung nicht vernachlässigt werden kann. Ebenso ist die von Markov und Barbascheff betrachtete Schattenwirkung nur ein spezieller Fall der in dieser Arbeit vorgeführten Erscheinung.

[1]) A. Markov und N. Barbascheff, Astr. Nachr. **226**, 129, 1926.

Das Wesen der Rekristallisationskerne bei Metallen.

Von **A. E. van Arkel** und **P. Koets** in Eindhoven (Holland).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1927.)

Durch mechanische Deformation wächst die Zahl der Stellen, an denen die Umwandlung des α-Eisens in γ-Eisen anfängt. Die Zunahme stimmt mit der Zahl der Kristalle, die sich eben unter dem Umwandlungspunkt zufolge der Deformation durch Rekristallisation bilden würden, ungefähr überein.

Wenn man plastisch deformierte Metalle einer Wärmebehandlung unterwirft, so kann Rekristallisation eintreten. Die neugebildeten Kristalle gehen von bestimmten Punkten aus, die man im allgemeinen mit den Namen „Keime“ oder „Kerne“ bezeichnet. Über das Wesen dieser Kerne sind die Ansichten geteilt.

Erstens kann man sich denken, daß die Rekristallisation von einem Kristall oder Kristallsplitter ausgeht, der bei der Deformation unverletzt geblieben ist[1]). Dieser Kristall kann dann weiter wachsen auf Kosten der zerstörten Nachbarkristalle, die einen größeren Energieinhalt haben, es sei dann, daß diese Energie eine Oberflächenenergie ist, falls die Nachbarkristalle sehr klein sind, oder eine innere Energie, wenn man sich die Nachbarkristalle nicht klein, sondern verzerrt, also mechanisch gespannt denkt.

Eine andere Vorstellung ist die, daß man sich die Kerne nicht fertig im deformierten Material vorhanden denkt, sondern annimmt, daß an bestimmten Punkten die Energieanhäufung so weit gestiegen ist, daß sich spontan wieder spannungslose Kriställchen bilden können. Für beide Auffassungen können Argumente beigebracht werden. Wir wollen diese hier übergehen und nur einige Experimente beschreiben, welche eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen bringen können.

Die Überlegung ist folgende. Wir denken uns ein Metall, das bei einer bestimmten Temperatur von einer Modifikation α in eine zweite

---

[1]) Oder minimal deformiert, wie G. Masing annimmt (Naturw. **11**, 421, 1923).

Modifikation β übergehen kann. Dieser Übergang wird dann in einem bestimmten Volumen an mehreren Stellen anfangen. Nach Analogie mit den Rekristallisationserscheinungen können wir diese Punkte Kerne für die Umwandlung nennen.

Betrachten wir jetzt den Übergang in die neue Modifikation bei einem Metall, das in der α-Modifikation deformiert war.

Wenn wir das Metallstück auf eine Temperatur erhitzen, die nur sehr wenig niedriger ist als die Umwandlungstemperatur, so würden sich dabei eine Anzahl Kristalle n bilden. Diese Zahl n wird von der Deformation abhängen, im allgemeinen mit der Deformation steigen.

Nun erhitzen wir das Metall etwas höher, also sehr wenig über dem Umwandlungspunkt.

Der Effekt der Deformation wird verschieden sein, je nachdem die erste oder die zweite Auffassung der Rekristallisationskerne die richtige ist. Sind nämlich die Kerne nichts anderes als Kristallfragmente der α-Modifikation, so kann man sich nicht vorstellen, daß diese Kristalle auch als Kerne für die β-Kristalle auftreten können. Sind aber die Kerne Metallteilchen, die eine so große innere Energie haben, daß sie spontan in neue spannungsfreie Kriställchen übergehen können, so muß man erwarten, daß von diesen Punkten aus auch ein spontaner Übergang in die noch energieärmeren Kristalle der β-Modifikation möglich ist; das heißt also, daß in diesem Falle die Rekristallisationskerne auch als Umwandlungskerne auftreten können.

Wenn wir also die Umwandlungsstrukturen betrachten, so wie sie aus deformiertem und aus nicht deformiertem Material entstanden sind, so müssen wir erwarten, daß die Zahl der β-Kristalle in dem vorher deformierten Material um die Zahl der Rekristallisationskerne größer ist als im nicht deformierten Material.

Ist also wieder n die Zahl der Kristalle, die in dem deformierten Material eben unten dem Umwandlungspunkt durch Rekristallisation, m die Zahl der Kristalle, die in dem nicht deformierten Metall gleich über dem Umwandlungspunkt durch die Umwandlung allein entstehen würden, so ist die Zahl der Kristalle, die man nach Umwandlung des deformierten Metalls findet, ungefähr $m + n$.

Ein geeignetes Material ist Eisen, da es sehr leicht aus der gewöhnlichen α-Modifikation bei 910^0 in γ-Eisen übergeht und bei dieser Temperatur die Rekristallisation schnell abläuft. Beim Zinn, das gleichfalls

einen gut definierten Übergangspunkt hat, sind die Umwandlungs- und die Rekristallisationserscheinungen sehr träge und deshalb weniger leicht zu fassen. Beim Eisen haben wir aber die Schwierigkeit, daß beim Abkühlen sich die α-Modifikation wieder schnell zurückbildet. Beim Anätzen nach dem Abkühlen findet man also die Struktur, die dem Übergang von nicht deformiertem γ-Eisen zu α-Eisen entspricht, und die also in allen Fällen dieselbe ist. Daher verschwindet beim Übergang von γ- zu α-Eisen der beim $\alpha - \gamma$-Übergang entstandene Unterschied wieder.

Wir müssen also zur Beurteilung der Struktur des γ-Eisens diese Struktur durch Ätzen bei einer Temperatur über dem Umwandlungspunkt sichtbar machen. Das Ätzen bei hohen Temperaturen gelingt leicht, wenn man das Eisen bei dieser Temperatur mit Chlor in Berührung

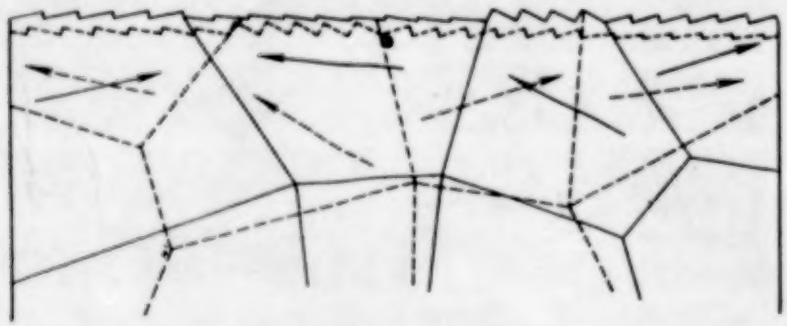


Fig. 1.

bringt. Nun wird bei dem Übergang $\gamma \longrightarrow \alpha$ wohl die Struktur geändert, nicht aber das Ätzbild. Wir können also die experimentell schwierige Betrachtung des Ätzbildes bei der Umwandlungstemperatur umgehen.

Daß sich das Ätzbild bei der Rekristallisation nicht ändert, ist eine allgemein bekannte Tatsache, die sehr leicht zu verstehen ist.

Wir denken uns ein Metallstück, in dem Rekristallisation möglich ist. Es enthält eine Anzahl Kristalle in verschiedenen Orientierungen. Beim Anätzen werden an einem bestimmten Kristall eine große Menge Kristallflächen in paralleler Orientierung gebildet werden. Diese Orientierung ist natürlich bei den verschiedenen Kristallen verschieden. Daher die Reflexion in verschiedenen Richtungen.

Das Bild, das wir uns von der Oberfläche dieses geätzten Metalls machen können, ist schematisch in Fig. 1 angegeben.

Bei der Rekristallisation werden nun die neugebildeten Kristalle das ganze Metallstück füllen, also auch in die Ätzzacken hineinwachsen. Auch nach der Rekristallisation wird die Reflexion noch dieselbe sein wie bei den alten Kristallen. Sobald aber die Oberflächenschicht von neuem angeätzt wird, werden Ätzfiguren gebildet, die jetzt mit den neuen Kristallorientierungen übereinstimmen. Daß tatsächlich die Reflexion von kleinen Ätzpunkten herrührt, zeigt sich am deutlichsten dadurch, daß man dieselben Figuren bekommt, wenn man von dem geätzten Metall einen Abdruck in Paraffin macht. Am besten geht man so vor, daß man das Metall in geschmolzenes Paraffin (noch besser Pa-

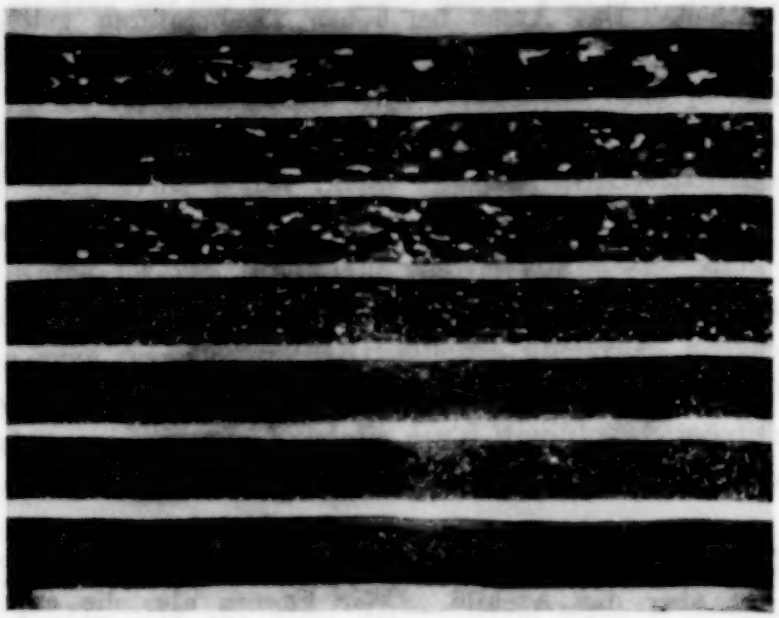


Fig. 2.

raffin mit Stearin) einträgt und nach dem Erstarren des Paraffins das Metall sorgfältig entfernt. Die Paraffinoberfläche gibt dann ein sehr schönes Bild der Metalloberfläche, die genau dieselben Reflexionen aufweist.

Das Eisen, das bei diesen Versuchen gebraucht wurde, war gewalztes Armco-Eisen, das vorher 5 Stunden bei 1000° C in feuchtem Wasserstoff entkohlt worden war[1]). Die Analyse ergab C 0,02 Proz., Si und Mn nicht vorhanden. Es wurde in der Form von Streifen mit

[1]) C. A. Edwards and L. B. Pfeil, Journ. Iron Steel Inst. **109**, 129, 1924.

den Abmessungen $10 \times 1{,}0 \times 0{,}03$ cm verwendet. Sie zeigten eine feinkörnige Struktur.

Wenn diese Stückchen ein wenig deformiert werden, z. B. durch Dehnung, zeigen sie nach Rekristallisation bei 850° ein grobkörniges Gefüge; je kleiner die Deformation, desto größer die Kristalle, genau so, wie es auch bei anderen Metallen bekannt ist. Eine Reihe von derartigen Strukturen nach verschiedenen Deformationen gibt Fig. 2.

Wenn man eine solche Serie von Streifen bei einer Temperatur über dem Umwandlungspunkt glüht und wieder abkühlen läßt, so zeigen sie

Fig. 3.

alle dieselbe Struktur. Die Korngröße hat also keinen Einfluß auf die Zahl der Umwandlungskerne. Dieser Versuch ist aber nicht einwandfrei, denn das Material macht zuerst die Umwandlung $\alpha \rightarrow \gamma$ (Ac_3 nach der metallographischen Nomenklatur) und nachher noch die Umwandlung $\gamma - \alpha$ (Ar_3) durch. Die beobachtete Struktur entspricht also dem letzten Übergang.

Um nun den Effekt des $\alpha \rightarrow \gamma$-Übergangs zu beobachten, müssen wir das Material anätzen, bevor es wieder in die α-Modifikation zurückverwandelt ist. Das Material wird also bei 950° mit Chlor behandelt; das Resultat ist in Fig. 3 für ein grobkristallinisches und ein fein-

kristallinisches Material wiedergegeben, und es zeigt sich also, daß wirklich die Korngröße keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Zahl der Umwandlungskerne hat.

Wenn wir nun aber bei Zimmertemperatur deformiertes Material in einen Ofen bringen, der auf 950° C erhitzt ist, so kann die Rekristallisation nicht unter dem Übergangspunkt stattfinden. Wie wir am Anfang betont haben, kann man nun eine Kornverfeinerung erwarten. Da aber bei 10 Proz. Reckung die Zahl der Rekristallisationskerne (m) im Vergleich mit der Zahl der Umwandlungskerne sehr klein ist, wird der Effekt nur sehr gering sein. Erst wenn man zu größeren Deformationen übergeht, werden n und m von derselben Größenordnung. Diese große Deformation

Fig. 4.

Fig. 5.

kann man durch Dehnung nicht erreichen; wir müssen also das Material auswalzen. Fig. 4 gibt das Bild seines Streifens, von dem die eine Hälfte auf die halbe Dicke heruntergewalzt, die andere Hälfte nicht deformiert worden war; Fig. 5 dasselbe Bild in stärkerer Vergrößerung. Nach Rekristallisation und Ätzen bei 950° zeigt die deformierte Hälfte tatsächlich viel feineres Gefüge als die nicht deformierte.

Wird nun aber derselbe Streifen bei Zimmertemperatur mit Säure geätzt, so zeigen beide Hälften wieder genau dasselbe Bild. Die Verschiedenheit der Korngröße hat also auch bei der $\gamma \longrightarrow \alpha$-Umwandlung keinen Einfluß auf die Zahl der Umwandlungskerne.

Zusammenfassung.

Es zeigt sich, daß nach Umwandlung des α-Eisens in die γ-Modifikation die Zahl der Kristalle in der γ-Modifikation um so größer ist,

je stärker das Metall in der α-Modifikation deformiert war. Dagegen hat eine Verschiedenheit der Korngröße weder auf die $\alpha \longrightarrow \gamma$-, noch auf die $\gamma \longrightarrow \alpha$-Umwandlung einen merkbaren Einfluß. Dies Resultat deutet darauf hin, daß die Rekristallisationskerne und die Umwandlungskerne wesensgleich sind, und daß also die Auffassung der Rekristallisationskerne als Punkte mit großen Störungen des Gitters wahrscheinlicher ist als die Auffassung, nach welcher die Rekristallisationskerne ungestörte Kristallite sind.

Eindhoven, Nat. Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Dez. 1926.

Zur Antwort von J. Mattauch auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen".

Von F. Ehrenhaft in Wien.

(Eingegangen am 13. Januar 1927.)

Es sollen hier nur die von Herrn Mattauch [1]) bestrittenen Punkte neuerlich klargestellt werden, da die ausführlichen Mitteilungen hierüber in den Arbeiten von Reiss [2]) und Trebitsch [3]) indessen bereits erschienen sind.

1. Daß Herr Mattauch in seiner Arbeit eine Auswahl getroffen und derselben nicht alle gemessenen einwandfreien Probekörper zugrunde gelegt hat, geht hinlänglich schon daraus hervor, daß Herr Trebitsch in der zitierten Arbeit schon bei der Durchrechnung von 26 der von Herrn Mattauch gemessenen Selenprobekörpern tatsächlich Kurven gefunden hat, welche die übrigen schneiden. Damit wäre nach Herrn Mattauchs eigener Aussage [4]) der Beweis für die Subelektronen erbracht. Die übrigen sieben Probekörper, welche Herr Mattauch in seiner bezüglichen Note erwähnt, wurden nicht einbezogen, weil sie wegen verschiedener Störungen der Messungen nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen können [5]).

2. Daß der Schluß von Herrn Mattauch, daß aus dem Fehlen von Schnittpunkten in der Kurvenschar auf die Existenz von Elektronen geschlossen werden könne, nicht stichhaltig ist, wurde bereits in der oben genannten Arbeit von Reiss gezeigt.

3. Daß wir jetzt größere Ladungen bis zum halben Elektron angeben, geht, wie Herrn Mattauch nicht unbekannt sein kann, darauf zurück, daß wir jetzt Probekörper kleinerer Dichten (bis Dichte 4,2) untersuchen, von welchen nur größere Probekörper dem Evakuierungs-

---

[1]) Siehe J. Mattauch, ZS. f. Phys. **40**, 551, 1926.

[2]) M. Reiss, ebenda **39**, 631, 1926.

[3]) H. Trebitsch, ebenda **39**, 607, 1926.

[4]) J. Mattauch, ebenda **37**, 815, 1926. „Erst das Auftreten von $u = 1$-Kurven, die die Schar der Fig. 2 unter einem steileren Winkel schneiden, könnte für das Vorhandensein von Subelektronen sprechen".

[5]) Es sei überdies schon hier darauf hingewiesen, daß seither wieder eine große Anzahl von Probekörpern gemessen wurden, deren u-Kurven die Mattauchsche Kurvenschar unter steilem Winkel schneiden.

verfahren zugänglich sind, und nur Probekörper nach erfolgter Evakuierung zur Ladungsbestimmung heranziehen. Die Messungen von Mattauch an „Quecksilbertröpfchen" sind wegen ihrer Unvollständigkeit kein Argument dagegen.

4. Die wichtigste meiner Bemerkungen, daß die e/A bei Mattauchs eigenen Messungen um mehr als 100 Proz. schwanken, ist unwidersprochen geblieben [1]).

Zum Schlusse kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, daß ich den Ton, den Herr Mattauch anschlägt, bedauerlich finde und die Meinung vertrete, daß sich wissenschaftliche Fragen nur durch sachliche Argumente und nicht durch sarkastische Bemerkungen entscheiden lassen.

Ich schließe deshalb meinerseits die Diskussion mit Herrn Mattauch und verweise auf meine näheren Ausführungen in den Berichten des Düsseldorfer Naturforschertages [2]).

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **37**, 817, 1926.
[2]) Derselbe, Phys. ZS. **27**, 859, 1926.

Kurze Bemerkung über das Führungsfeld der Quantenmechanik.

Von **P. Gruner** in Bern.

(Eingegangen am 22. Januar 1927.)

Zu den wertvollen neuen Arbeiten Borns[1]), die einen Zusammenschluß der Heisenberg-Born-Jordanschen mit der de Broglie-Schrödingerschen Quantenmechanik nach ganz neuen Gesichtspunkten ergeben, erlaube ich mir folgende kurze Bemerkung.

Nach dieser neuen Bornschen Auffassung sind die Bewegungsgesetze der Materie zurückzuführen auf die rein mathematischen, abstrakt geltenden „Führungsgesetze", welche — ohne Energie zu besitzen — durch die Schrödingersche Differentialgleichung bestimmt sind, und durch welche die mit Energie und Impuls begabten „Korpuskeln" (Elektronen, Protonen oder wohl auch Lichtquanten) nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit bewegt werden: „Der Einzelprozeß ... ist also nicht kausal festgelegt, wohl aber die a-priori-Wahrscheinlichkeit seines Auftretens."

Ich möchte darauf hinweisen, daß ich, allerdings in gänzlich anderem Zusammenhang, ähnliche Gedanken in einem Referat an der schweizerischen physikalischen Gesellschaft in Aarau, 9. August 1925 (Archives d. sciences phys. et natur. (5) **7**, 342), geäußert habe. In diesem Vortrag suchte ich an Hand des Thomsonschen Modells der Lichtquanten (das wohl nicht aufrechterhalten werden kann, und worauf es auch nicht ankommt) den grundsätzlichen Gedanken festzulegen, daß die vorhandenen elektromagnetischen Ladungen, d. h. die vorhandene Materie, ein Feld als rein geometrisches energieloses Führungsfeld bestimmen, und daß die tatsächliche Bewegung der Lichtquanten nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen erfolge. — Die Entdeckung der Schrödingerschen Differentialgleichung und deren genialen Ausbau durch Born scheinen gerade auf der Linie zu liegen, die ich damals skizzierte, ohne selber imstande zu sein, sie wirklich auszuführen.

Bern, Januar 1927.

---

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 863; **38**, 803; **40**, 167, 1926.

Über die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der kosmischen Materie.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 1. Februar 1927.)

Die Überlegungen von Stern und Lenz werden vom Standpunkt der Einsteinschen und der Fermischen Gastheorie erörtert. Ferner werden die Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Elementarprozesse der Umwandlung von Materie in Strahlung besprochen.

O. Stern[1]) hat kürzlich aus thermodynamischen Betrachtungen einen Ausdruck abgeleitet für die thermische Gleichgewichtskonzentration der Materie unter der Voraussetzung, daß gemäß einer von Eddington erörterten Vorstellung positive und negative Elektronen durch gegenseitige Neutralisierung vernichtet und in Strahlungsenergie überführt bzw. umgekehrt aus Strahlung gebildet werden können.

Es scheint bemerkenswert, daß das Sternsche Ergebnis auch als Folgerung der Einsteinschen Gastheorie abgeleitet werden kann[2]): Nennen wir n die mittlere Anzahl von Atomen bzw. Lichtquanten pro Zelle[3]) im Phasenraum, so wird die Entropie pro Zelle gleich

$$S = k \log W = k \{(1 + n) \log (1 + n) - n \log n\}, \qquad (1)$$

und zwar sowohl fürs Einsteinsche ideale Gas als auch fürs Lichtquantengas. Wir betrachten nun folgende Fälle:

A. die Ruhenergie der Teilchen sei Null (Lichtquanten);

B. die Ruhenergie sei positiv (Einsteingas).

Und ferner:

a) die Gesamtzahl der Teilchen sei veränderlich;

b) die Gesamtzahl sei unveränderlich.

Wir haben im Falle a) das Maximum des Integrals von S in (1) bei gegebener Gesamtenergie aufzusuchen; im Falle b) dieses Maximum unter der weiteren Nebenbedingung eines vorgegebenen Integrals von n.

---

[1]) O. Stern, ZS. f. Elektrochem. **31**, 448, 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 60, 1926.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Umstand ist auch von Herrn Langevin (Vortrag auf der Hamburger Gauvereinssitzung der Deutschen Phys. Ges.) bemerkt worden.

[3]) Die Zweckmäßigkeit dieser Normierung wurde von Pauli, Landé (ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925) und Heitler (ebenda **34**, 526, 1925) hervorgehoben.

Man erhält: A., a) Plancksche Formel:

$$n = \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} - 1}, \tag{2}$$

worin E die Energie der Teilchen (Lichtquanten) ist. A., b) die Formel:

$$n = \frac{1}{e^{a(T) + \frac{E}{kT}} - 1}, \tag{3}$$

mit der aus der Nebenbedingung zu berechnenden Funktion $a(T)$. Dieses würde der Ersatz der Planckschen Formel für einen spiegelnden Hohlraum sein, in welchem sich keine absorbierende und emittierende Materie befände, in welchem aber (z. B. durch Comptoneffekt) Frequenzänderungen der Lichtquanten ohne Änderungen ihrer Anzahl möglich wären [1]).

Gehen wir nun über zu den Fällen B., a) und B., b), so gelten wiederum die Formeln (2) und (3). Fall B., b) ist die normale Einsteinsche Gastheorie. Fall B., a) dagegen liefert unmittelbar die Sternsche Formel. Um das zu sehen, muß man nur $E = mc^2 + \frac{1}{2}mv^2$ setzen und die 1 im Nenner streichen:

$$n = e^{-\frac{mc^2}{kT} - \frac{mv^2}{2kT}}. \tag{4}$$

Man kommt ganz entsprechend zum Sternschen Ergebnis, wenn man die Gastheorie, statt auf eine Analogie zur Strahlung, auf das Paulische Prinzip der Atomstruktur gründet, wie von Fermi [2]) und Dirac [3]) erläutert wurde. An Stelle von (1) tritt

$$S = k\{n \log n - (1 - n) \log (1 - n)\}, \tag{5}$$

und statt (2), (3) ergibt sich

$$n = \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} + 1}, \tag{6}$$

bzw.

$$n = \frac{1}{e^{a(T) + \frac{E}{kT}} + 1}. \tag{7}$$

Natürlich ist $a(T)$ jetzt eine andere Funktion als in (3). Aus (6) erhält man wieder (4).

---

[1]) Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. **23**, 214, 1924. P. Jordan, ebenda **33**, 649, 1925.

[2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 383, 1926.

[3]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.

Man kann nach diesen Methoden auch den in den bisherigen Betrachtungen vernachlässigten Umstand berücksichtigen, daß die Differenz der Anzahlen negativer und positiver Elektronen stets konstant sein muß. Wir konstruieren für die positiven und für die negativen Elektronen einzeln zwei Zelleneinteilungen des Phasenraums; aus (1) ergibt sich dann im Falle der Einsteinschen Gastheorie für die Entropien pro Zelle:

$$\left.\begin{aligned} S' &= k\{(1+n')\log(1+n') - n'\log n'\},\\ S'' &= k\{(1+n'')\log(1+n'') - n''\log n''\},\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

worin sich S', S''; n', n'' auf die beiden Elektronenarten beziehen. Die Gesamtentropie ist zum Maximum zu machen unter Konstanthaltung der Integrale von $n' - n''$ und $n'E' - n''E''$. Man erhält danach

$$\left.\begin{aligned} n' &= \frac{1}{e^{a(T)+\frac{E'}{kT}} - 1},\\ n'' &= \frac{1}{e^{-a(T)+\frac{E''}{kT}} - 1};\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$a(T)$ ist wieder aus der Nebenbedingung zu bestimmen. Für die Fermi-Diracsche Theorie tritt wieder statt -1 eine $+1$ auf. Wenn endlich für die eine Elektronenart (negative) das Paulische Prinzip, für die andere (positive) die Bose-Einsteinsche Statistik angenommen wird [1]), so wird statt (9):

$$\left.\begin{aligned} n^- &= \frac{1}{e^{a(T)+\frac{E}{kT}} + 1},\\ n^+ &= \frac{1}{e^{-a(T)+\frac{E}{kT}} - 1}.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Eine Vernachlässigung der 1 gibt in allen Fällen

$$\left.\begin{aligned} n' &= e^{-a(T)-\frac{m'c^2}{kT}-\frac{m'v^2}{2kT}},\\ n'' &= e^{a(T)-\frac{m''c^2}{kT}-\frac{m''v^2}{2kT}}.\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Jauncey und Hughes [2]) haben einige mögliche Elementarprozesse der Neutralisierung von Elektronen erörtert. Es ergibt sich die Frage,

[1]) Nach Hund (Vortrag im Göttinger Kolloquium) scheinen ernsthafte Gründe für diese Annahme vorzuliegen.

[2]) G. E. M. Jauncey und A. L. Hughes, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 169, 1926.

wie die allgemeine Form der Wahrscheinlichkeiten solcher Prozesse und ihrer Inversen anzunehmen ist, damit die Aufrechterhaltung bzw. Herstellung des thermischen Gleichgewichts in einer der oben betrachteten Weisen durch diese Prozesse gewährleistet wird. Die Antwort ergibt sich ohne weiteres aus einem früher in Erweiterung der Ansätze von Einstein, Pauli und Ehrenfest angegebenen Schema [1]).

Wir wollen z. B. mit Jauncey und Hughes einen Elementarprozeß betrachten, bei dem ein Proton und zwei Elektronen im Zusammenstoß ein Elektron und ein Lichtquant ergeben. Es sei n^+ die Dichte der Protonen pro Zelle für das in Betracht kommende Element des Phasenraumes, entsprechend n_1^-, n_2^- die Dichten für die ankommenden Elektronen und n^- für das fortfliegende, endlich σ die entsprechende Dichte für das fortfliegende Lichtquant. Die thermodynamischen Gleichgewichtsformeln für n^+, n^- mögen (10) sein. Dann hat man die Häufigkeit des bezeichneten Prozesses anzunehmen als proportional mit

$$W_1 = n^+ n_1^- n_2^- (1 - n^-)(1 + \sigma), \tag{12}$$

und die des inversen Prozesses mit

$$W_2 = n^- \sigma (1 - n_1^-)(1 - n_2^-)(1 + n^+). \tag{13}$$

Dieser Ansatz erfüllt wirklich die Gleichgewichtsbedingung

$$W_1 = W_2. \tag{14}$$

Denn dies heißt in anderer Schreibweise:

$$\left(\frac{1}{n^-} - 1\right)\left(\frac{1}{\sigma} + 1\right) = \left(\frac{1}{n_1^-} - 1\right)\left(\frac{1}{n_2^-} - 1\right)\left(\frac{1}{n^+} + 1\right), \tag{15}$$

und (15) ist in der Tat erfüllt: Wenn $h\nu$ die Energie des Lichtquants ist, wird wegen der Energiegleichung

$$E_1^- + E_2^- + E^+ = E^- + h\nu \tag{16}$$

nach (10) und (2) in Übereinstimmung mit (15):

$$e^{\alpha + \frac{E^-}{kT}} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} = e^{\alpha + \frac{E_1^-}{kT}} \cdot e^{\alpha + \frac{E_2^-}{kT}} \cdot e^{-\alpha + \frac{E^+}{kT}}. \tag{17}$$

Die Gleichungen (12), (13) unterscheiden sich nur durch das Auftreten der Faktoren $1 - n^-$, $1 - n_1^-$, $1 - n_2^-$ statt $1 + n^-$, $1 + n_1^-$, $1 + n_2^-$ von dem früher für die Einsteinsche Gastheorie gegebenen Ansatz [2]). Diese Vorzeichenänderung ist eben wegen des teilweise vorgenommenen Ersatzes der Bose-Einsteinschen durch die Paulische Statistik nötig.

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 649, 1925.
[2]) P. Jordan, a. a. O.

Natürlich gilt das ganz allgemein für alle Elementarprozesse, an denen sich Partikel beteiligen, die dem Paulischen Prinzip unterliegen. Zum Beispiel besteht für die gewöhnlichen Zusammenstöße der Atome eines idealen Gases untereinander in der klassischen Theorie die Häufigkeit

$$W_1 = n_1 n_2$$

mit der inversen

$$W_2 = n_3 n_4;$$

hier sollen sich n_1, n_2 auf die Atome vor und n_3, n_4 auf die Atome nach dem Stoß beziehen. In der Einsteinschen Theorie gilt statt dessen, wie früher erläutert,

$$W_1 = n_1 n_2 (1 + n_3)(1 + n_4),$$
$$W_2 = n_3 n_4 (1 + n_1)(1 + n_2);$$

in der Fermi-Diracschen Gastheorie dagegen

$$W_1 = n_1 n_2 (1 - n_3)(1 - n_4),$$
$$W_2 = n_3 n_4 (1 - n_1)(1 - n_2).$$

Die Methode, die oben zur Ableitung der Gleichungen (9) bzw. (10) benutzt wurde, liefert ebenso einfach die Antwort auf das allgemeinste statistische Verteilungsproblem. Es möge sich um endlich oder unendlich viele Arten verschiedener Teilchen handeln, deren Dichten pro Zelle durch $n^{(k)}$ gegeben seien. Die Gesamtanzahlen $N^{(k)}$ (Integrale der $n^{(k)}$) seien einer oder mehreren ($j = 1, 2, \ldots$) linearen Nebenbedingungen

$$\sum_k C_k^j N^{(k)} = C^j = \text{const} \tag{18}$$

unterworfen. Dann erhält man im Gleichgewicht

$$n^{(k)} = \frac{1}{e^{\sum_j C_k^j a_j(T) + \frac{E}{kT}} \pm 1}, \tag{19}$$

worin das positive oder negative Vorzeichen der 1 zu nehmen ist, je nachdem, ob die k-te Teilchenart der Paulischen oder der Einsteinschen Statistik unterliegt. Die $a_j(T)$ sind aus den Nebenbedingungen (18) zu bestimmen. Die allgemeine Gestalt der Wahrscheinlichkeiten quantenmechanischer Elementarprozesse ist nach dem obigen Schema zu geben; das Gleichgewicht (19) bleibt in der Tat gewahrt bei allen Prozessen, bei denen der Energiesatz erfüllt bleibt und die Bedingungen (18) für die Anzahlen $N^{(k)}$ nicht verletzt werden.

Einfachste Beispiele sind etwa: Eine einzige Atomart in verschiedenen Anregungszuständen; (18) erhält die Form $\sum_{k=1}^{\infty} N^{(k)} = N$.

Zweiatomiges Gas $N^{(1)}$, das in zwei verschiedene Atomarten $N^{(2)}$, $N^{(3)}$ dissoziiert (ohne Berücksichtigung von Anregungen); aus (18) wird $N^{(1)} + N^{(2)} = \text{const}$ und $N^{(2)} - N^{(3)} = \text{const}$. Zweiatomiges Elementgas: $2N^{(1)} + N^{(2)} = \text{const}$. Man erhält natürlich als Spezialfälle von (19) die bekannten Formeln über chemische Konstanten, thermische Ionisierung usf.

W. Lenz[1]) hat nach Bemerkungen von Halpern und Stern die Sternsche Bestimmung der Gleichgewichtsdichte der Materie wesentlich vertieft durch Berücksichtigung der Volumenänderungen der Welt, welche gemäß der Einsteinschen Theorie einer geschlossenen Welt durch die Erzeugung oder Vernichtung von Materie bewirkt werden. (Auf Grund der de Sitterschen Schätzung der mittleren Massendichte der Welt ergibt sich die mit einem H-Atom zugleich erzeugte Volumenvermehrung nach Lenz als etwa 100 ccm.) Wird zunächst nur eine einzige materielle Teilchenart — etwa H-Atome im Grundzustand — angenommen, deren Masse je m und deren Anzahl N sei, so sind mit der Gravitationskonstanten $\varkappa$ der Weltradius R und das Weltvolumen V gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} 4\pi^2 R &= \varkappa m N; \\ V = 2\pi^2 R^3 &= \frac{\varkappa^3 m^3}{32} N^3 = C N^3; \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

die Lichtquanten liefern keinen Beitrag zur Ausdehnung der Welt.

Ferner gelten, wenn die materiellen Teilchen der Bose-Einsteinschen Statistik gehorchen, für N, für die Gesamtentropie S und für die Gesamtenergie $\overline{E}$ der Welt die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} N &= h^{-3} V \iiint n \, dp_1 dp_2 dp_3, \\ S &= h^{-3} V \iiint k \{(1+n)\log(1+n) - n \log n\} \, dp_1 dp_2 dp_3, \\ \overline{E} &= h^{-3} V \iiint n E \, dp_1 dp_2 dp_3. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Es ist also

$$S = h^{3/2} C^{-1/2} \left[\iiint n \, dp_1 dp_2 dp_3\right]^{-3/2} \cdot \iiint s \, dp_1 dp_2 dp_3 \tag{22}$$

mit $s = k\{(1+n)\log(1+n) - n\log n\}$ zum Maximum zu machen bei festgehaltener Energie

$$\overline{E} = h^{3/2} C^{-1/2} \left[\iiint n \, dp_1 dp_2 dp_3\right]^{-3/2} \cdot \iiint n E \, dp_1 dp_2 dp_3. \tag{23}$$

[1]) W. Lenz, Phys. ZS. **27**, 642, 1926.

Wir variieren die Funktion $n = n(p_1, p_2, p_3)$ in der Weise, daß wir sie nur in einem sehr kleinen Gebiete des $p_{1,2,3}$-Raumes infinitesimal verändern. Dann erhalten wir unmittelbar

$$k \log\left(\frac{1}{n} + 1\right) - \beta E = \frac{3}{2} \frac{1}{N} (S - \beta \bar{E}) \tag{24}$$

als Ersatz der früheren Gleichung

$$k \log\left(1 + \frac{1}{n}\right) - \beta E = 0.$$

Natürlich kann diese Betrachtung sofort auf den Fall beliebig vieler Teilchenarten mit irgend welchen vorgeschriebenen linearen Beziehungen zwischen ihren Anzahlen ausgedehnt werden. Man sieht dabei, daß der obige Ansatz für die Wahrscheinlichkeiten der Elementarprozesse unverändert beibehalten werden kann für solche Prozesse, bei denen sich das Weltvolumen nicht ändert; doch bedürfen die Wahrscheinlichkeitsgesetze einer Verallgemeinerung für die mit Volumenänderungen der Welt verknüpften Elementarprozesse.

Göttingen, Institut f. theor. Physik.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung.

I. Stickstoff, Wasserstoff, Neon.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1927.)

Das bisher allgemein übliche Verfahren, den Gradienten der positiven Säule der Glimmentladung in Abhängigkeit vom Gasdruck zu untersuchen, mit dem er nichts zu tun hat, und dabei die Temperaturerhöhung in der Entladungsstrecke nicht in Rechnung zu setzen, anstatt die mittlere freie Weglänge des Gases als Variable zu wählen, hat bisher die Auffindung von Gesetzmäßigkeiten vereitelt. In der vorliegenden Arbeit wird als Variable die mittlere freie Weglänge l eingeführt, die aus dem gemessenen Druck und der teils gemessenen, teils berechneten Temperaturerhöhung in der Entladungsstrecke ermittelt wird. Es ergibt sich dann, daß der Gradient bei konstantem l von der Stromstärke der Glimmentladung in N_2 und H_2 unabhängig ist, während er in Ne bei höheren Stromdichten mit zunehmender Stromdichte ein wenig abnimmt. Ferner gilt für alle drei Gase die auch theoretisch begründete Gleichung

$$\text{Grad} = C\,\frac{l^{m-1}}{r^m},$$

dabei ist für N_2 und H_2 $m = 1/3$, für Ne $m = 1$. Das heißt, in Ne ist der Gradient von der Weglänge, also auch vom Gasdruck unabhängig. Hinsichtlich der Abhängigkeit des Gradienten von r stimmen die Ergebnisse der Messung mit der von Schottky aus seiner Theorie der ambipolaren Diffusion der positiven Säule abgeleiteten Gleichung

$$\text{Grad} = \frac{C}{r}$$

überein, für N_2 und H_2 scheinen verwickeltere Verhältnisse vorzuliegen. Die angegebene Gesetzmäßigkeit beginnt ihre Gültigkeit zu verlieren, erstens mit abnehmendem Gasdruck, wenn die freie Weglänge im Vergleich zum Rohrdurchmesser so groß wird, daß die Diffusionsgesetze nicht mehr gelten. Zweitens mit zunehmendem Druck, wenn der Druck so groß ist, daß sich die positive Säule von der Gefäßwand ablöst und zu einem selbständigen schlauch- oder fadenförmigen Gebilde wird. Das heißt, die Gesetzmäßigkeit gilt in dem ganzen Druckgebiet, in dem die eigentliche Glimmentladung vorhanden ist.

Bei den Untersuchungen über Gasentladungen war es bisher üblich, statt der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, die nicht unmittelbar meßbar ist, den Druck als unabhängige Variable zu wählen, mit dem die Gasentladung nichts zu tun hat. Zulässig wäre eine derartige Variablenvertauschung nur dann, wenn die Temperatur im Untersuchungsgefäß konstant und gleich der Temperatur im Manometer wäre. Das ist aber bei Gasentladungen nie der Fall, weil die Entladung die Gasstrecke er-

wärmt. Es fehlt nicht an gelegentlichen Bemerkungen in der Literatur, daß hier wohl eine Fehlerquelle liege, aber die sich daraus ergebenden Konsequenzen sind bisher nicht gezogen.

Ein Beispiel zeige, wohin das führt. Die Untersuchung von Neubert[1]) über die geschichtete Entladung in Wasserstoff ist in ihrer Art grundlegend und mit Recht in alle Hand- und Lehrbücher übergegangen. Neubert untersucht die geschichtete Entladung in Glasröhren von 10 bis 30 mm Radius bei Stromstärken bis 150 mA und Drucken bis hinauf zu 1,6 mm. Über die Druckmessung schreibt er: „Besondere Schwierigkeiten machte im Anfang die Druckkonstanz. Es zeigte sich stets eine ziemlich starke Druckzunahme bis zu 10 Proz. und mehr. Dieses kam von der Erwärmung der großen Gasmassen in den weiten und langen Rohren."

Statt nun diese Druck- und Dichteänderungen zu berücksichtigen, ist Neubert bestrebt, den Druck konstant zu halten: „Es wurden dann zur Konstanthaltung (des Druckes) vier große Kugeln von zusammen 20,5 Liter Inhalt angeschmolzen. Dieses genügte, um den Druck auf 1 bis 2 Proz. konstant zu halten."

Eine aus den Beobachtungen von Neubert herausgegriffene Messung gibt folgendes Bild:

Radius des Rohres	14,2 mm
Gemessener Druck	1,455 mm
Gas	H_2
Strom	112 mA
Gradient	21,05 Volt/cm
Energieverbrauch	2,36 Watt/cm

Ich habe Messungen über den Zusammenhang zwischen Energieverbrauch und Übertemperatur der Gefäßwände in derartigen Röhren angestellt. Aus diesen folgt für den angegebenen Versuch eine Temperatur der Gefäßwand von 154° C. Hierzu kommt noch die mittlere Übertemperatur des Gases, die sich zu 36° C berechnet[2]), so daß sich eine mittlere Gastemperatur von 190° C ergibt. Die dieser Temperatur entsprechende freie Weglänge ist das 1,72 fache der freien Weglänge bei gleichem Druck und Zimmertemperatur. Dadurch, daß Neubert mit dem Druck statt mit der mittleren freien Weglänge rechnet, erhält er also im angegebenen Beispiel eine um 72 Proz. abweichende Variable, während die Abweichung bei seinen Versuchen mit kleinen Stromstärken und kleinen Drucken nur wenige Prozente beträgt.

[1]) Neubert, Ann. d. Phys. **42**, 1454, 1913.
[2]) Siehe S. 721.

Mit Hilfe derartiger Messungen wird nun von Neubert das Goldstein-Wehnersche Gesetz

$$l = \frac{r^{(1-m)}}{p^m} \tag{1}$$

(l = Schichtabstand, r = Rohrradius, p = Druck, m = Konstante) geprüft.

Zur Abkürzung werde ich im folgenden statt der unbequemen Zusammenstellung „mittlere freie Weglänge" nur noch das Wort „Weglänge" benutzen.

Da es sich um die Wirkung der Variation der Weglänge handelt, ist die Kenntnis ihres Absolutwertes, der noch nicht hinreichend feststeht, nicht nötig. Es genügt die Kenntnis ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Hier empfiehlt sich die Anwendung der Formel von Sutherland:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot \left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \tag{2}$$

worin N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, σ der Molekulardurchmesser, T die absolute Temperatur und C die Sutherlandsche Konstante ist. Da nun bei konstanter Temperatur

$$N = C_1 \cdot p \tag{3}$$

ist, ergibt sich

$$l = \frac{1}{\text{Const} \cdot p \cdot \left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \tag{4}$$

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{p_0}{p_1} \frac{\left(1 + \frac{C}{T_0}\right)}{\left(1 + \frac{C}{T_1}\right)}. \tag{5}$$

Wir wählen als p_0 den Druck 1 mm Hg, T_0 293° abs. (20° C), l_0, die zugehörige Weglänge, werde gleich 1 gesetzt, dann wird

$$l_T = \frac{1 + \frac{C}{293}}{p\left(1 + \frac{C}{T}\right)}. \tag{6}$$

Um also die Weglänge des Versuches auf die Weglänge l_0 beziehen zu können, müssen wir den Druck p und außerdem die mittlere Temperatur T der positiven Säule ermitteln. Die letztere setzt sich aus der

Temperatur u_1 der Gefäßwand und der mittleren Übertemperatur u_2 des Gases zusammen. Die Temperatur der Gefäßwand läßt sich mit Hilfe eines Thermoelementes messen. Die mittlere Übertemperatur des Gases läßt sich nach Warburg[1]) berechnen. Dieser leitete unter der Annahme, daß die ganze elektrische Energie sich dort, wo sie geleistet wird, in Wärme umsetzt, für die mittlere Übertemperatur des Gases die Formel ab:

$$u_2 = 0{,}0094 \frac{v \cdot i}{k_0}, \tag{7}$$

in welcher v den Gradienten in Volt/cm, i die Stromstärke in Ampere und k_0 das Wärmeleitvermögen des Gases bei der zu berechnenden Temperatur u_2 ist. Der richtige Wert von k_0 läßt sich durch Probieren leicht finden.

Ferner haben Langmuir[2]) und Schottky[3]) gezeigt, daß ein Teil der Energie $v \cdot i$ zur Ionisierung aufgewandt wird, daß die entstandenen Ionen zur Gefäßwand diffundieren und erst an dieser die Ionisierungsenergie bei der Neutralisation der Ionen in Wärme umgewandelt wird. Infolgedessen ist für die Erwärmung des Gases nicht die gesamte Energie $v \cdot i$ verfügbar, und die aus der obigen Formel berechneten Werte sind zu groß.

Der hierdurch bedingte Fehler ist um so geringer, je kleiner der Quotient $q = \frac{\text{Weglänge}}{\text{Rohrradius}}$ ist, denn um so mehr tritt die Ionendiffusion zur Rohrwand zurück. Ist q klein, so läßt sich der Fehler vernachlässigen. Langmuir ermittelte den Fehler in einem mit Quecksilberdampf gefüllten Rohr von 16 mm Radius bei

$p = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg zu 44 Proz.
$p = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ „ „ „ 15 „

Da es sich bei den vorliegenden Messungen um Drucke von Millimetern handelt, dürfte der Fehler zu vernachlässigen sein.

Es handelt sich nun darum, nach gesetzmäßigen Zusammenhängen zwischen dem Gradienten der positiven Säule und der Weglänge, Stromstärke, Gasart zu suchen. Da empfiehlt es sich, zuvor zu überlegen, innerhalb welcher Grenzen die Gültigkeit einer bestimmten Gesetzmäßigkeit erwartet werden kann. Der Gradient der positiven Säule muß so groß sein, daß die Elektronengeschwindigkeiten, die er hervorruft, ausreichen, um ebenso viele neue Ionenpaare durch Stoß zu erzeugen, wie durch die

[1]) E. Warburg, Wied. Ann. **54**, 265, 1895.
[2]) I. Langmuir, Journ. Frankl. Inst. **196**, 751, 1923.
[3]) W. Schottky, Phys. ZS. **25**, 342 und 635, 1924.

Diffusion an die Gefäßwände verschwinden. Hieraus ergibt sich die untere Grenze der zu erwartenden Gesetzmäßigkeit. Sie kann nur so lange bestehen, wie der Quotient q klein gegen 1 ist, denn nur so lange kann noch von einer Diffusion die Rede sein.

Setzen wir, um eine zahlenmäßige Grenze zu bekommen, willkürlich als untere Grenze $q = 0{,}1$, so erhalten wir die in Fig. 1 wiedergegebene Beziehung zwischen dem Rohrdurchmesser und dem unteren Grenzdruck

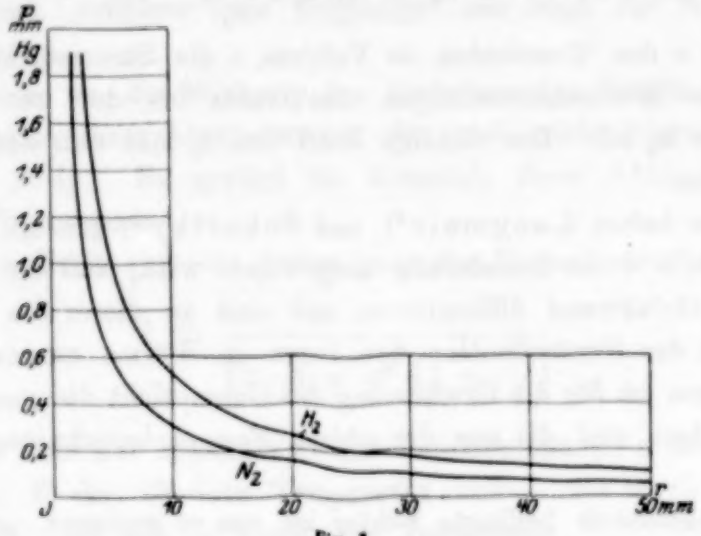


Fig. 1.

für H_2 und N_2. Dabei ist die Weglänge der Elektronen bei 20° C und 1 mm Druck mit folgenden Werten zugrunde gelegt.

Gas	Elektronenweglänge
H_2	0,0527 cm
N_2	0,0282 „

Fig. 1 zeigt, daß selbst in weiten Rohren bei Drucken unter 0,1 mm Abweichungen von der gesuchten Gesetzmäßigkeit zu erwarten sind, und daß dieser Druck schon bei Rohren von 10 mm Durchmesser bis auf 1 mm steigt.

Eine obere Grenze ergibt sich durch die Ablösung der positiven Säule von der Gefäßwand bei höheren Drucken oder Stromstärken. Die Erscheinung ist bei den positiven Säulen der Vakuumbögen, bzw. bei der Quecksilberquarzlampe, besonders augenfällig. Hier füllt der leuchtende Lichtbogen kaum ein Fünftel des Querschnittes des Rohres aus. Bei welchen Drucken und Stromstärken diese Erscheinung die gesuchte Gesetzmäßigkeit merklich zu beeinflussen beginnt, läßt sich a priori kaum sagen.

An Gasen stehen die Edelgase, ferner H_2, N_2, O_2 und gasförmige Verbindungen zur Verfügung. Die letzteren sind größtenteils ungeeignet, weil sie sich in der Glimmentladung zersetzen oder polymerisieren. Bei den Edelgasen hängt die Weglänge der Elektronen sehr stark und in komplizierter Weise von ihrer Geschwindigkeit ab. Es wurden deshalb die Versuche mit N_2 und H_2 begonnen.

Versuchsanordnung. Für die Versuche wurden mir vier Röhren mit Wolframglühkathode durch Herrn Ewest von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung und sechs Röhren mit Wehneltglühkathode durch Herrn Germershausen von der Akkumulatorenfabrik A.-G. Oberschöneweide kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte. Die Glühkathoden befanden sich in einer angeblasenen größeren Kugel. Die Röhren waren sämtlich etwa 1,20 m lang, die Anode war teils in einem Abstande von 1,00 m von dem Kathodenraum fest angeordnet, teils war sie mit Hilfe eines Drehschliffes verschiebbar. Bei den Wehneltröhren ergab sich die Spannung der gesamten positiven Säule dadurch, daß von der gemessenen Spannung zwischen den Elektroden 20 Volt für den Anoden- und den geringfügigen Kathodenfall abgezogen wurden. Da es sich um Spannungen von 3000 bis 800 Volt handelte, reicht die Genauigkeit dieses Verfahrens vollkommen aus. Bei den Wolframglühkathoden wurde die Änderung der Spannung beim Verschieben der Anode um eine gegebene Länge ermittelt.

Ein Rohr von 1,50 m Länge und 90 mm Durchmesser mit einem Drehschliff dieses Durchmessers wurde von der Firma Hanff & Buest hergestellt. Es erhielt eine auswechselbare Wehneltkathode aus Platin mit CaO—BaO.

Die Temperaturen der Rohrwand wurden mit einem geeichten Thermoelement gemessen, das mit einem dünnen Asbestscheibchen gegen die Rohrwand gedrückt wurde. Zur Messung des Gasdruckes diente ein Quecksilbermanometer nach Dr. von Reden, Freiburg, das sich sehr bewährte.

Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von NaN_3 gewonnen, ein sehr bequemes Verfahren zur Herstellung sehr reinen Stickstoffs. Das dabei gleichzeitig entstehende fein verteilte metallische Natrium diente dann im folgenden Versuch zur letzten Reinigung des elektrolytisch entwickelten und mit P_2O_5 gründlich getrockneten Wasserstoffs.

Die Versuche.

I. Versuche mit Stickstoff.

1. Der Gradient in Abhängigkeit von der Weglänge bei konstanter Stromstärke. a) $r = 15$ mm. Stromstärke gering, um geringe Temperaturerhöhungen zu haben. Berechnung der Übertemperatur nach Formel (7).

Die Ergebnisse finden sich für die beiden Stromstärken 10 mA und 40 mA in der Tabelle 1. In dieser ist C die Konstante der Gleichung

$$\text{Grad} = C \cdot l^{-2/3}. \qquad (8)$$

Die Tabelle zeigt, daß der Wert von C bei beiden Stromstärken innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konstant ist, solange das Verhältnis $q = \frac{\text{Weglänge}}{\text{Rohrradius}}$ unter etwa 0,1 bleibt, d. h. unter der Grenze, die wir bereits angenommen hatten. Bei Überschreitung dieser Grenze steigt C.

Tabelle 1. Stickstoff. $r = 15$ mm.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T °abs.	p gem. mm	$1/l$	C	q (l/r)	Abweichung vom Mittel Proz.
10	35,7	52	48	373	2,041	1,51	27,4	0,010	+ 0,6
10	30,2	50	40	363	1,592	1,22	26,3	0,013	— 3,4
10	23,8	42	33	348	0,972	0,784	27,9	0,02	+ 2,3
10	19,7	38	28	339	0,744	0,619	27,0	0,02	— 1,0
10	16,4	33	24	330	0,519	0,447	27,7	0,03	— 1,6
					Mittel . . .		27,26	—	± 1,8
10	11,6	31	18	322	0,295	0,262	28,4	0,06	+ 4,2
10	7,88	29	12	314	0,151	0,139	28,7	0,11	+ 5,3
40	29,7	94	125	492	2,39	1,27	25,4	0,015	— 2,3
40	26,1	91	111	475	1,87	1,03	25,6	0,018	— 1,5
40	23,3	83	103	459	1,51	0,871	25,5	0,022	— 1,9
40	21,0	76	95	444	1,19	0,715	26,2	0,026	+ 0,8
40	18,9	74	88	435	0,973	0,596	26,7	0,03	+ 2,7
40	15,5	67	75	415	0,683	0,443	26,6	0,04	+ 1,5
40	11,9	57	60	389	0,439	0,308	26,0	0,06	0,0
					Mittel . . .		26,0	—	± 1,5
40	8,59	52	45	370	0,238	0,178	27,1	0,11	+ 4,2
40	6,72	45	37	355	0,137	0,108	29,7	0,17	+ 14,2
40	4,80	38	27	338	0,0791	0,0661	29,4	0,29	+ 13,1

Wer sich übrigens von der alten Rechnung mit dem Druck nicht freimachen will, möge die Werte $1/l$ der 7. Spalte als diejenigen Drucke in Millimeter Quecksilber ansehen, die in der Entladung vorhanden gewesen wären, wenn die mittlere Temperatur der Entladung bei unveränderter freier Weglänge auf Zimmertemperatur gesenkt worden wäre.

Der Vergleich von Spalte 7 und Spalte 6 ergibt dann die Fehler, die gemacht worden wären, wenn mit dem gemessenen Druck ohne Berücksichtigung der Temperaturerhöhung gerechnet worden wäre. Sie hätten bei dem ersten Versuch mit 40 mA 88 Proz. betragen. Dabei ist die Stromstärke von 40 mA für ein Rohr von 30 mm Durchmesser noch als gering anzusehen. Daß das Mittel von C bei 40 mA 4,7 Proz. kleiner ist als bei 10 mA, liegt nicht an den verschiedenen Stromstärken, sondern wahrscheinlich daran, daß die Versuche mit zwei verschiedenen Gasfüllungen ausgeführt wurden, und daß dabei die geringfügigen Reinheitsschwankungen, die zu solchen Abweichungen führen, kaum vermeidbar sind.

Weiter folgt aus Tabelle 1, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen die Formel (7) anwendbar ist. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß der Exponent $^2/_3$ der Formel (8) nur Zufall ist und Formel (7) nicht anwendbar war. Wir werden also Formel (8) noch strenger prüfen müssen.

2. Der Gradient in Abhängigkeit von der Stromstärke. In der Literatur findet sich ganz allgemein die Angabe, der Gradient nähme mit zunehmender Stromstärke bei konstantem Gasdruck ab. Theoretisch ist dies unverständlich, solange nicht Mehrfachstöße und Stufenionisation eine Rolle spielen. Das ist aber erst bei den Stromdichten der Lichtbögen der Fall. Es liegt deshalb der Verdacht nahe, daß diese Abnahme des Gradienten bei zunehmender Stromstärke lediglich durch Vergrößerung der Weglänge infolge der Temperaturerhöhung vorgetäuscht ist und bei Umrechnung auf konstante Weglänge die Abhängigkeit von der Stromstärke verschwindet.

Bei den Versuchen darüber kommt es weniger auf äußerste Reinheit des Gases, als vielmehr darauf an, daß sich sein Zustand während des Versuches nicht ändert. Bei den in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchen wurde deshalb das Rohr längere Zeit mit 100 mA belastet, ehe

Tabelle 2. Stickstoff. $r = 15$ mm.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T °abs.	p mm	$1/l$	C	Abweichung vom Mittel Proz.
6	22,28	40	19	332	0,900	0,770	26,37	+ 1,0
10	21,34	42	30	345	0,900	0,733	26,12	0,0
20	20,54	55	54	372	0,935	0,684	26,33	+ 0,8
40	18,91	66	90	429	0,975	0,607	26,25	+ 0,5
60	18,04	84	117	474	1,030	0,570	26,08	— 0,15
80	17,50	95	142	510	1,072	0,544	26,13	+ 0,04
100	16,80	104	162	539	1,113	0,530	25,55	— 2,2
					Mitttel . . .		26,12	± 0,7

die Versuche begannen, und dann die Stromstärke in den angegebenen Stufen von 6 bis 100 mA vorwärts und rückwärts geändert, wobei für jede Stromstärke konstante Verhältnisse abgewartet wurden. Aus den Werten von Hin- und Rückgang, die sich um 1 bis 2 Proz. unterschieden, wurde dann das Mittel genommen.

Tabelle 2 zeigt, daß mit zunehmendem Strom infolge der Erwärmung der positiven Säule der Druck von 0,900 auf 1,113 mm stieg, während der Gradient von 22,3 auf 16,8 Volt/cm sank. Wäre an das Rohr nach dem Verfahren von Neubert ein wesentlich größeres Totvolumen angeschlossen als das vorhandene, so hätte sich der Druck nicht geändert, und der Gradient wäre noch stärker gefallen. Nach der alten Betrachtungsweise, die sich um die Dichteänderungen infolge der Erwärmung nicht kümmerte, zeigt Tabelle 2 in der Tat eine kräftige Abnahme des Gradienten mit zunehmendem Strom.

Wird jetzt aber mit Hilfe der Formel (8) auf konstante Weglänge umgerechnet, so wird C von der Stromstärke vollkommen unabhängig. Das Mittel 26,12 liegt zwischen den beiden Mitteln der Tabelle 1. Es ergibt sich also als zweite Gesetzmäßigkeit: Der Gradient der positiven Säule ist von der Stromstärke unabhängig.

3. Der Gradient in Abhängigkeit von der Weglänge bei konstanter Energiebelastung der Volumeneinheit des Gases. Es besteht immer noch die Möglichkeit, daß die angewandte Temperaturberechnung nicht zulässig und der Exponent $^2/_3$ dadurch nur vorgetäuscht ist. Es ist deshalb noch eine dritte Art von Versuchen gewählt worden. Wenn bei der Variation des Druckes die Stromstärke so eingestellt wird, daß das Produkt $v \cdot i$ konstant bleibt, dann ist die Gastemperatur konstant. Die Temperaturumrechnung erfolgt mit einem für sämtliche Versuche gleichen Faktor, der also den Exponenten nicht beeinflussen kann. In dieser Weise ist in Tabelle 3 verfahren. Die Tabelle zeigt, daß auch hier wieder C streng konstant ist.

Damit ist das Gesetz: Der Gradient der positiven Säule ist proportional $l^{-2/3}$ und von der Stromstärke unabhängig, innerhalb der eingangs gezogenen Grenzen hinreichend sichergestellt. Zunächst allerdings nur für Stickstoff in einem Rohr von 15 mm Radius.

Es wurden deshalb die Versuche unter Beibehaltung von Stickstoff auf andere Rohrdurchmesser ausgedehnt. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der Versuche. Bei den beiden ersten Versuchsreihen wurde die Belastung und damit die Gastemperatur, bei der letzten die Stromstärke konstant gehalten.

Tabelle 3. Stickstoff. $r = 15$ mm.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T °abs.	p mm	$1/l$	C	Abweichung vom Mittel Proz.
30	28,9	75	102	450	1,973	1,162	26,17	+ 0,15
32	26,8	75	102	450	1,757	1,033	26,27	+ 0,53
35	24,8	75	102	450	1,570	0,924	26,11	— 0,07
38	22,5	75	102	450	1,313	0,773	26,31	+ 0,70
43	20,3	75	102	450	1,135	0,668	26,33	+ 0,77
48	18,0	75	102	450	0,935	0,550	26,58	+ 1,73
60	14,6	75	102	450	0,730	0,429	25,45	+ 1,23
76	11,4	75	102	450	0,508	0,298	25,03	— 4,23
103	8,40	75	102	450	0,291	0,171	26,95	+ 3,16
					Mittel . . .		26,13	± 1,4

Tabelle 4. Stickstoff.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T °abs.	p mm	$1/l$	C	Abweichung vom Mittel Proz.
				1. $r = 4{,}0$ mm.				
25	47,3	137	118	528	2,68	1,305	39,65	— 0,9
28	42,4	137	118	528	2,22	1,082	40,25	+ 0,6
30	38,9	137	118	528	1,92	0,934	40,65	+ 1,6
35	34,1	137	118	528	1,61	0,782	40,00	0,0
37	32,1	137	118	528	1,38	0,674	41,45	+ 3,6
45	26,1	137	118	528	1,112	0,542	39,05	— 2,4
62	19,2	137	118	528	0,678	0,330	39,55	— 1,1
77	15,3	137	118	528	0,471	0,230	39,45	— 1,4
					Mittel . . .		40,00	± 1,8
				2. $r = 7{,}5$ mm.				
35	19,9	90	87	450	0,717	0,422	34,8	± 0,0
40	17,6	90	87	450	0,610	0,358	34,4	— 1,1
44	15,7	90	87	450	0,499	0,294	35,0	+ 0,6
55	12,6	90	87	450	0,350	0,206	35,3	+ 1,4
67	10,4	90	87	450	0,278	0,158	34,8	± 0,0
77	9,08	90	87	450	0,226	0,133	34,4	— 1,1
					Mittel . . .		34,8	± 0,7
				3. $r = 45$ mm.				
20	28,6	35	75	383	2,45	1,76	19,65	+ 2,1
20	26,7	38	69	380	2,22	1,60	19,53	+ 1,5
20	24,3	40	64	377	1,90	1,39	19,53	+ 1,5
20	22,3	39	59	371	1,57	1,17	20,08	+ 4,4
20	17,1	33	47	353	1,04	0,820	19,43	+ 1,0
20	14,7	33	42	348	0,770	0,622	20,08	+ 4,4
20	12,3	29	36	338	0,576	0,481	19,81	+ 3,0
20	9,60	29	30	332	0,441	0,377	18,13	— 5,8
20	7,00	28	21	322	0,286	0,254	17,04	— 11,5
20	5,90	26	18	317	0,190	0,166	19,08	— 0,8
					Mittel . . .		19,24	± 3,6

Tabelle 4 zeigt, daß das Gesetz

$$\text{Grad} = C \cdot l^{-2/3} \tag{8}$$

für alle Rohre erfüllt ist.

Werden die aus sämtlichen (nicht vollständig mitgeteilten) Messungen gemittelten Konstanten C der verschiedenen Rohre zusammengestellt, so ergibt sich Tabelle 5. Aus ihr folgt bei einer Variation des Rohrdurchmessers um das 11fache die Gleichung

$$\text{Grad} = C \cdot r^{-1/3} \cdot l^{-2/3}. \tag{9}$$

Tabelle 5. Stickstoff.

r mm	C	$r^{1/3}$	$C \cdot r^{1/3}$	Abweichung vom Mittel Proz.
4	41,1	1,587	65,2	— 2,5
7,5	35,1	1,957	68,7	+ 2,7
15	26,5	2,466	65,3	— 2,4
45	19,2	3,557	68,3	+ 2,1
		Mittel . . .	66,9	± 2,4

II. Versuche mit Wasserstoff.

Es würde zu weit führen, für Wasserstoff die Messungen in der gleichen Ausführlichkeit mitzuteilen wie für Stickstoff. Als Beispiel genüge Tabelle 6. Auch hier ist demnach das Gesetz

$$\text{Grad} = C \cdot l^{-2/3} \tag{8}$$

streng erfüllt.

Tabelle 6. Wasserstoff. $r = 4$ mm.

i mA	Grad Volt/cm	ϑ_1 °C	ϑ_2 °C	T ° abs.	p mm	$1/l$	C	Abweichung vom Mittel Proz.
30	51,4	154	22	449	4,58	2,76	26,10	— 0,9
22	45,8	138	16	427	3,45	2,21	27,04	+ 2,6
30	40,1	146	19	438	3,04	1,89	26,33	— 0,1
30	33,0	125	16	414	2,07	1,37	26,73	+ 1,4
35	23,8	123	14	410	1,38	0,926	26,07	— 1,1
33	21,3	99	12	384	0,993	0,718	26,33	— 0,1
37	14,3	86	9	368	0,525	0,400	25,84	— 1,9
						Mittel . . .	26,35	± 1,2

Es zeigte sich jedoch deutlich, daß die Konstante C nur für ungeschichtete Entladung gilt. Beispielsweise stieg die Konstante C in dem Rohr mit dem Radius $r = 15$ mm beim Beginn der Schichtbildung von 18,4 aus an und erreichte bei voll ausgebildeten Schichten den Wert 24,8. Die Erscheinungen bei der geschichteten Entladung erfordern also eine besondere Untersuchung, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

Tabelle 7 enthält den Zusammenhang zwischen Gradienten und Rohrweite für Wasserstoff. Es gilt hier das gleiche Gesetz wie bei Stickstoff.

Tabelle 7. Wasserstoff.

r mm	C	$r^{1/3}$	$C \cdot r^{1/3}$	Abweichung vom Mittel Proz.
4	26,4	1,587	41,9	— 4,3
7,5	22,8	1,957	44,6	+ 1,8
15	18,4	2,466	45,3	+ 3,4
45	12,2	3,557	43,4	— 0,9
		Mittel . . .	43,8	± 2,6

Bei dem dicksten Rohr von 90 mm Durchmesser zeigte sich noch eine Besonderheit. Bei schwachen Strömen, bzw. von 20 mA, war die „positive Lichtsäule" vollkommen lichtlos. Erst bei höheren Stromstärken begann sie zu leuchten. Wurde dann der Strom verringert, so war der Gradient nur so lange von der Stromstärke unabhängig, wie die Lichtsäule noch deutlich leuchtete. Sobald das Leuchten aufhörte, begann der Gradient zugleich mit der Stromstärke nicht unbeträchtlich abzunehmen, beispielsweise von 33 Volt/cm bei 70 mA auf 25,8 Volt/cm bei 10 mA.

Diese Erscheinung ist der Übergang zu früheren Untersuchungsergebnissen über den Normalgradienten der Gase in der Glimmentladung [1]). Es zeigte sich damals, daß bei möglichst großer Entfernung der Gefäßwände von der Glimmentladungsstrecke der Gradient sehr klein und die positive Säule vollständig lichtlos ist. Dieses Lichtloswerden bei zunehmendem Rohrdurchmesser tritt bei verschiedenen Gasen verschieden früh und bei einem bestimmten Gase um so eher ein, je kleiner die Stromstärke und je größer der Gasdruck ist. Daß sich hierbei der Mechanismus der Strömung infolge Wegfallens von Anregung und Ionisierung ändert und die gefundenen Gesetzmäßigkeiten nicht mehr gelten, dürfte nicht verwunderlich sein.

III. Eine theoretische Überlegung.

Ist es ein Zufall, daß sich die beiden Exponenten der Formel (9) gerade zu — 1 ergänzen, oder ein gesetzmäßiger Zusammenhang? Die Frage beantwortet folgende einfache, auf den von Ragnar Holm [2]) ab-

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

[2]) Ragnar Holm, Phys. ZS. **15**, 289, 1914; **25**, 497, 1924; Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konz. **3**, 159, 1923.

geleiteten Ähnlichkeitsgesetzen beruhende Überlegung: Der Gradient der positiven Säule ist eine Funktion der Weglänge l und des Radius r:

$$\text{Grad} = f(l, r). \tag{10}$$

Denken wir uns aus der positiven Säule einen Zylinder vom Radius r_1 und der Länge L_1 herausgeschnitten, und vergrößern wir r_1, L_1 und l um den gleichen Faktor a, so ändert sich an der Ionenströmung nichts, wenn wir gleichzeitig den Gradienten um den gleichen Faktor a verkleinern. Wir können also die neuen Variablen einführen:

$$(\text{Grad} \cdot l) = f\left(\frac{l}{r}\right). \tag{11}$$

Halten wir l konstant und variieren wir r, so wird

$$\text{Grad} = f\left(\frac{1}{r}\right). \tag{12}$$

Ist nun diese Funktion zu

$$\text{Grad} = \left(\frac{C}{r}\right)^m \tag{13}$$

ermittelt, so folgt aus Gleichung (11):

$$\text{Grad} \cdot l = C \cdot \left(\frac{l}{r}\right)^m, \tag{14}$$

$$\text{Grad} = \frac{C \cdot l^{m-1}}{r^m}. \tag{15}$$

Diese einfache Betrachtung zeigt also, daß sich die Exponenten von r und l zu 1 ergänzen müssen und daß in Gleichung (8) kein Zufall vorlag. Eine ähnliche Betrachtung findet sich bereits bei Wehner zur Ableitung der eingangs erwähnten Formel [1]). Es folgt weiter, daß sich der Exponent m ebensogut durch Variieren von l (Druck) bei konstantem r, wie umgekehrt finden läßt. Die Variation von l ist aber der bei weitem bequemere und sicherere Weg. Denn erstens hat man beim Übergang von größeren zu kleineren Drucken die Sicherheit, daß sich die Zusammensetzung des Gases nicht ändert, und zweitens kann man durch Variation des Druckes auf bequeme Weise ein viel größeres Bereich umfassen als durch Variation von r. Hierfür bilden die folgenden Untersuchungen in Neon einen Beleg.

4. Der Gradient in Neon. Die Untersuchung von Neon ist besonders interessant, weil nach einer Untersuchung von Claude [2])

$$\text{Grad} = \frac{C}{r}. \tag{16}$$

[1]) F. Wehner, Ann. d. Phys. **32**, 49, 1910.
[2]) G. Claude, C. R. **157**, 432, 1913; **158**, 479 und 692, 1914.

Hieraus folgt mit Hilfe der Gleichung (15)

$$\text{Grad} = \frac{C \cdot l^0}{r} \cdot \tag{17}$$

Claude hat den Einfluß des Druckes nicht untersucht. Nach Gleichung (17) müßte der Gradient in Neon von der Weglänge, also auch vom Druck vollständig unabhängig sein. Diese Versuche von Claude bilden bisher die einzige Stütze für die Theorie der ambipolaren Diffusion der positiven Säule von Schottky[1]), die zu der Formel (16) führt. Die Versuche von Claude sind ebenfalls in alle Handbücher übergegangen, nur Bär[2]) bestreitet, daß sich die Formel (16) aus den Untersuchungen von Claude ableiten läßt. In der Tat sind diese Versuche in doppelter Hinsicht fragwürdig. Erstens begeht Claude natürlich den Fehler, sich um die Temperaturerhöhung in seinen Röhren nicht zu kümmern. Dieser Fehler ist allerdings belanglos, wenn die Gleichung (17) erfüllt ist. Sehr bedenklich

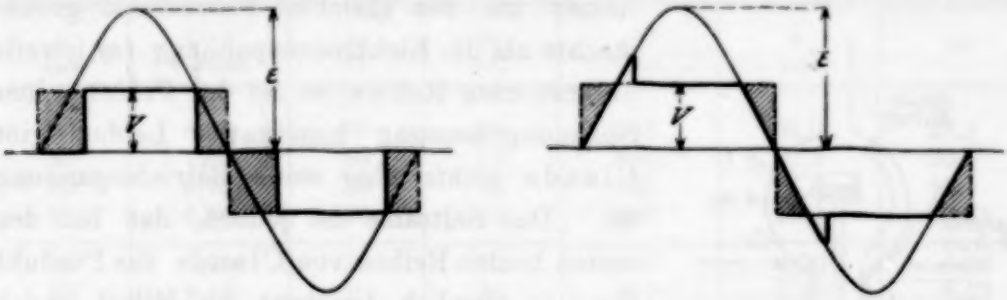


Fig. 2.

dagegen ist die Spannungsmessung, die Claude anwendet. Er arbeitete mit Röhren von 5 m Länge und 5,4 bis 67 mm Durchmesser, die sämtlich an einen gemeinsamen größeren, in flüssige Luft getauchten Sammelbehälter mit Holzkohle angeschlossen waren. Sie waren mit Neon von 1,8 bis 3 mm Druck gefüllt und wurden mit Wechselstrom so belastet, daß die Stromdichte in den verschiedenen Rohren konstant war. Bei der ersten Versuchsreihe wurde die Spannung zwischen den Elektroden gemessen und für den Anoden- und Kathodenfall korrigiert; bei der zweiten Messungsreihe wurden Sonden verwandt. Das Meßgerät war in beiden Fällen ein Elektrometer. Ist nun die in Fig. 2 dünn ausgezogene Sinuskurve die Kurve der von Claude benutzten Betriebsspannung und die dick ausgezogene Kurve bei *a* die Spannung zwischen den Elektroden, bei *b* die zwischen den Sonden, so ist in beiden Fällen *V* die gesuchte Größe. Das Elektrometer mißt aber nicht diese Größe,

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **25**, 342 und 635, 1924.
[2]) R. Bär, Handbuch der Physik XIV, 274, 1926.

sondern die effektive Spannung. Diese würde gleich V sein, wenn die Kurven den gestrichelten rechteckigen Verlauf hätten, d. h. das Elektrometer mißt statt V einen im Verhältnis der schraffierten Flächen zu den gesamten Rechtecken verkleinerten Betrag. Der hierdurch bedingte Fehler ist um so größer, je größer das Verhältnis V/E ist. Nun war V bei der weitesten Röhre 315, bei der engsten 4500 Volt.

Hat Claude mit einer konstanten Betriebsspannung von vielleicht 5000 Volt und regelbarem Vorschaltwiderstand gearbeitet, so sind die von ihm gemessenen Spannungen bei den weitesten Röhren etwas, bei den engsten bedeutend zu klein, wodurch die Gleichung (16) umgeworfen wird. Hat Claude dagegen mit konstantem Vorschaltwiderstand und variabler Betriebsspannung derart gearbeitet, daß er die Betriebsspannung immer um den gleichen Prozentsatz größer machte als die Elektrodenspannung des jeweils untersuchten Rohres, so ist der Fehler seiner Spannungsmessung konstant. Leider gibt Claude nichts über seine Betriebsspannung an. Das Seltsame ist jedoch, daß bei den ersten beiden Reihen von Claude das Produkt Grad r ziemlich konstant im Mittel gleich 23,7 ist, während dieses Produkt bei der dritten späteren Meßreihe, die nicht zur Ermittlung des Gradienten, sondern der Lichtausbeute diente, von 13,9 für $r = 5{,}35$ auf 22,5 für $r = 33{,}5$ steigt, also nicht im entferntesten konstant ist, ohne daß Claude irgendwie dazu Stellung nimmt. Da alle drei Meßreihen zu verschiedenen Zeiten angestellt sind, scheint es fast, als ob Claude bei den ersten beiden Meßreihen mit variabler, bei der letzten mit konstanter Betriebsspannung gearbeitet hat, so daß die Spannungsmessung bei den beiden ersten Reihen mit einem konstanten, bei der letzten mit einem stark variablen Fehler behaftet ist. Es läßt sich also aus den widerspruchsvollen Messungen Claudes bestenfalls eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür konstruieren, daß die Formel

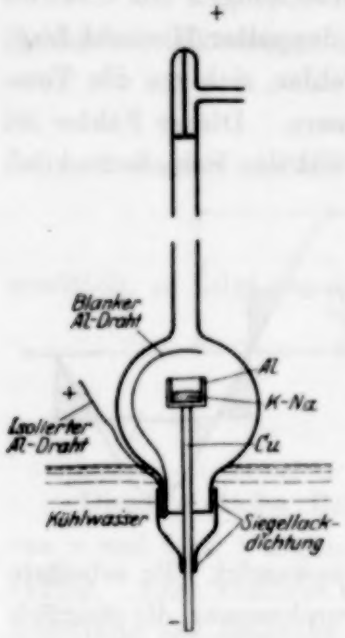


Fig. 3.

$$\text{Grad} = \frac{C}{r} \qquad (16)$$

für Neon zutrifft.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurden die in Fig 3 wiedergegebenen Röhren benutzt. In diesen wurde die Kathode durch einen

Becher aus Aluminium gebildet, in dem sich eine flüssige Kalium-Natriumlegierung befand. Eine solche Kathode reinigte das Neon sehr schnell und vollständig. Selbst Neon, das beim Einleiten so unrein war, daß keine Spektrallinien des Neons zu sehen waren, war schon nach einer Viertelstunde vollständig rein. Es wurde jedoch vorher in einer Reinigungslampe gereinigtes Neon zu den Versuchen benutzt. Als Anode wurde abwechselnd der untere Al-Draht in der Glaskugel und die eigentliche Al-Anode im oberen Ende der Röhre mit gleicher Stromstärke eingeschaltet und die zugehörigen Elektrodenspannungen abgelesen. Ihre Differenz war der Spannungsverlust in der 95 cm langen positiven Lichtsäule.

In Tabelle 8 finden sich die Messungen an der engsten benutzten Röhre von 4,1 mm Radius zusammengestellt. Die Tabelle 8 zeigt, daß

Tabelle 8. Neon. $r = 4{,}1$ mm.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T ° abs.	p mm	$1/l$
30	8,93	50	20	343	35,0	29,2
30	7,64	50	17	340	23,7	20,0
30	6,78	50	15	338	16,6	14,1
30	6,50	50	15	338	12,2	10,35
30	6,23	50	14	337	8,00	6,82
30	6,16	50	14	337	6,50	5,53
30	6,10	50	14	337	5,50	4,68
30	6,13	50	14	337	4,89	4,16
30	6,20	50	14	337	2,43	2,07
30	6,38	50	14	337	1,50	1,28
30	6,40	50	14	337	0,97	0,826
30	6,20	50	14	337	0,53	0,452
30	6,26	50	14	337	0,29	0,247
	6,23 = Mittel der Werte unter dem Strich					

hier in der Tat der Gradient von dem kleinsten benutzten Druck 0,25 mm bis hinauf zu 8,0 mm, also in einem sehr großen Bereich von der Weglänge vollständig unabhängig ist. Bei noch höheren Drucken beginnt er zu steigen. Gleichzeitig löst sich die positive Lichtsäule mehr und mehr von der Rohrwand ab, bis sie bei einem Druck von 35 mm ein hell leuchtender, ziemlich scharf begrenzter Faden von etwa 2 mm Radius geworden ist.

Dieser Versuch demonstriert also die in der Einleitung erwähnte obere Grenze für die Gültigkeit der Formel (16).

Weiter zeigte sich bei den Messungen, daß der Gradient bei Neon von der Stromstärke nicht völlig unabhängig ist, sondern mit steigender

Stromstärke etwas abnimmt. Anscheinend spielt hier die Erleichterung der Ionisierung durch Mehrfachstöße in Verbindung mit metastabilen Zuständen bereits eine Rolle.

Tabelle 9. Neon. $r = 4{,}1$ mm. Größere Stromdichte.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T ° abs.	p mm	$1/l$
70	7,91	50	35	358	35,0	27,8
70	6,91	50	33	356	23,7	19,0
70	6,13	50	32	355	16,6	13,3
70	5,83	50	31	354	12,2	9,8
70	5,59	50	30	353	8,00	6,46
70	5,57	50	30	353	5,50	4,42
70	5,77	50	30	353	3,15	2,54
70	5,89	50	30	353	2,43	1,96
70	6,11	50	30	353	0,970	0,783
70	6,08	50	30	353	0,53	0,427

Tabelle 9 gibt den Gradienten bei einer Stromstärke von 70 mA, die einer verhältnismäßig hohen Stromdichte von 133 mA pro Quadratzentimeter entspricht. Hier zeigt der Gradient bei einer reziproken Weglänge 5 ein flaches Minimum.

Tabelle 10. Neon.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T ° abs.	p mm	$1/l$
			1. $r = 6{,}6$ mm.			
75	4,51	34	26	333	10,1	8,70
75	4,13	34	24	331	6,85	5,95
75	3,87	34	22	329	4,33	3,78
75	3,85	34	22	329	2,51	2,19
75	3,84	34	22	329	1,47	1,28
75	3,85	34	22	329	0,96	0,84
	3,85 = Mittel der Werte unter dem Strich					
			2. $r = 18{,}3$ mm.			
80	5,33	30	30	333	18,8	16,2
80	4,25	28	26	327	13,6	11,95
80	3,44	26	21	320	10,7	9,63
80	2,55	25	18	316	7,27	6,97
80	2,22	25	14	312	4,09	3,81
80	1,79	24	11	308	2,93	2,76
80	1,64	24	10	307	2,50	2,36
80	1,45	23	9	305	1,98	1,89
80	1,41	23	9	305	1,66	1,58
80	1,41	23	9	305	1,24	1,18
80	1,42	23	9	305	0,93	0,88
	1,42 = Mittel der Werte unter dem Strich					

Will man also den Gradienten in Röhren verschiedener Weite vergleichen, so muß man, wie es auch Claude getan hat, die Stromdichte konstant halten.

Tabelle 10 gibt den Gradienten in Abhängigkeit von der Weglänge für zwei Rohre mit größerem Radius. Sie zeigt in Verbindung mit Tabelle 9, daß der Druck, bei dem der Gradient zu steigen beginnt, um so kleiner ist, je größer der Rohrradius ist, und zwar sind beide einander etwa umgekehrt proportional. Die Lichtsäule löst sich eben um so eher von der Gefäßwand ab, je größer der Rohrradius ist.

Endlich enthält Tabelle 11 das Produkt Grad . r für die benutzten drei Rohre. Es ist konstant. Der Mittelwert 25,6 stimmt gut mit dem

Tabelle 11. Neon.

r	Grad	Grad . r
4,1 mm	6,23	25,5
6,6 „	3,85	25,4
18,3 „	1,42	26,0
	Mittel . . .	25,6

Mittelwert 23,4 von Claude überein, wenn man bedenkt, daß Claude mit seiner Messung effektiver Spannungen zu kleine Gradienten gemessen hat.

Die gesamten Messungen an Neon lassen sich also dahin zusammenfassen, daß die Formel

$$\text{Grad} = \frac{C \,.\, l^0}{r} \tag{17}$$

innerhalb der zu erwartenden Grenzen der Weglänge genau erfüllt ist. Der Gradient ist in Neon vom Gasdruck völlig unabhängig und dem Rohrdurchmesser umgekehrt proportional. Die Konstante C nimmt bei größeren Stromdichten ein wenig mit zunehmender Stromdichte ab.

Theoretische Schlußbemerkung. Die Verschiedenheit des Koeffizienten m hat die interessante Folge, daß unterhalb des Rohrradius

bei 1 mm Druck	bei 0,1 mm Druck
$r = 0{,}45$ mm bei H_2	$r = 4{,}5$ mm bei H_2
$r = 0{,}24$ „ „ N_2	$r = 2{,}4$ „ „ N_2

der Gradient in Neon größer wird als in N_2 und H_2.

Ferner lassen sich an die Verschiedenheit des Koeffizienten m folgende Überlegungen knüpfen:

1. Wird angenommen, daß die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasatomen wie die zwischen elastischen Kugeln verschiedener Größe

verlaufen, so daß nach dem Zusammenstoß jede Richtung der Elektronen gleich wahrscheinlich ist, und daß ferner der Geschwindigkeitszuwachs durch das elektrische Feld zwischen zwei Stößen klein gegen die Elektronengeschwindigkeit ist, was in der positiven Säule der Fall ist, so folgt die Schottkysche Theorie mit $m = 1$.

2. Wird dagegen im anderen Extrem angenommen, daß bei den Zusammenstößen den Elektronen wohl ein bestimmter Bruchteil ihrer Energie entzogen, ihre Bewegungsrichtung aber nicht geändert wird, so daß sie geradlinig von der Kathode zur Anode strömen, so haben die Rohrwände keinen Einfluß auf die Strömung. Es wird $m = 0$. Dieser Fall würde beispielsweise realisiert sein, wenn die Elektronen bei jedem Zusammenstoß ihre gesamte Energie verlören. Allerdings würde der Gradient dann sehr groß werden.

Während nun bei Neon der erste Fall vorliegt, nähert sich der Stoßmechanismus bei N_2 und H_2 dem zweiten Extrem.

Der Deutung dieser Erscheinung durch die Annahme, daß in diesen Gasen bei jedem Zusammenstoß den Elektronen ein großer Bruchteil ihrer Energie entzogen wird, stehen so viele übereinstimmende Versuchsergebnisse entgegen, daß er nicht in Frage kommt.

Es bleibt nur die Annahme übrig, daß nach dem Zusammenstoß nicht jede Richtung für die Elektronen gleich wahrscheinlich ist, sondern daß beim Mittelnehmen über eine große Anzahl von Stößen eine beträchtliche Komponente in der Feldrichtung übrigbleibt.

Ein einfacher Beweis der Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes für wirkliche Gase.

Von **Max Jakob** in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. — (Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Nach dem von Dalton im Jahre 1803 aufgestellten Gesetz soll in einem Gasgemisch jede Komponente den gleichen Druck ausüben (Partialdruck), wie wenn sie bei derselben Temperatur allein den gleichen Raum erfüllte, und die Summe der Partialdrucke soll gleich dem Druck der Mischung sein. Es ist bekannt[1]), daß dieses Gesetz streng nur für ideale Gase gilt, für die die Zustandsgleichung

$$p\,v = R\,T \qquad (1)$$

erfüllt wäre. Für wirkliche Gase läßt sich das Gesetz in besonders einfacher Weise folgendermaßen widerlegen:

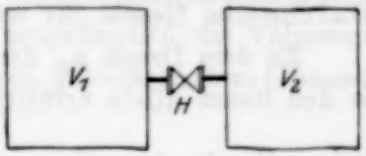


Fig. 1

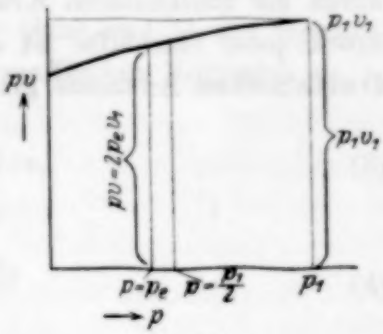


Fig. 2.

Ein und dasselbe Gas vom gleichen Druck p_1, spezifischen Volumen v_1 und derselben Temperatur T_1 erfülle die gleich großen Hohlräume V_1 und V_2, die durch einen Hahn H voneinander getrennt seien (Fig. 1). Öffnet man den Hahn, so würde das ursprünglich in V_1 befindliche Gas, da es sich nun auf den Raum $V_1 + V_2 = 2\,V_1$ ausbreitet, das spezifische Volumen $2\,v_1$ und wenn Gleichung (1) gültig wäre, den Partialdruck $p_1/2$ annehmen und ebenso das ursprünglich in V_2 befindliche Gas.

Bei einem wirklichen Gas aber, von dem in Fig. 2 eine Isotherme mit übertriebener Krümmung wiedergegeben sei, ist beim Druck $\frac{p_1}{2}$ das Produkt $p\,v < p_1\,v_1$, wie in Fig. 2 gezeichnet (oder auch $p\,v > p_1\,v_1$, wenn die $p\,v$-Linie mit ansteigendem Druck fällt, was ebenfalls vorkommt). Wenn das ursprünglich den Raum V_1 erfüllende Gas nun den Raum $V_1 + V_2 = 2\,V_1$ allein erfüllt, so wäre somit sein Druck auf den

[1]) Siehe z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. 3, 1. Hälfte, S. 625.

Wert $p_e < \frac{p_1}{2}$ gesunken, bei den $pv = p_e \cdot 2v_1$. Dasselbe würde aber für das ursprünglich den Raum V_2 erfüllende Gas gelten; auch sein Druck wäre, wenn es den Raum $V_1 + V_2$ allein erfüllt, $p_e < \frac{p_1}{2}$. Die Werte p_e sind aber die Partialdrucke im Sinne des Daltonschen Gesetzes. Bei geöffnetem Hahn H wäre somit der Gesamtdruck

$$p_1' = 2p_e < p_1. \qquad (2)$$

Da sich aber durch das Öffnen des Hahnes unter den eingangs gemachten Annahmen nicht das Geringste verändert hat, so kann nach dem Satz vom zureichenden Grund das zu der absurden Folgerung (2) führende Daltonsche Gesetz für wirkliche Gase nicht richtig sein.

Zu dem Druck p_e, den jede Hälfte des Gases annehmen würde, wenn es den Raum allein erfüllte, tritt somit ein beim obigen Beispiel positiver, unter Umständen aber auch negativer Zusatzdruck $\frac{p_1}{2} - p_e$, bedingt durch die molekularen Kräfte und das Molekularvolumen. Der Partialdruck jeder Gashälfte ist also in diesem einfachen Falle entgegen der Daltonschen Annahme gleich $p_1/2$.

Über einen Druckeffekt beim Mischen von Gasen.

Von **Max Jakob** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Es wird gezeigt, daß nach den Isothermenmessungen von Holborn und Otto bei isothermischer Mischung von Gasen gleichen Druckes bei unverändertem Gesamtvolumen eine unter Umständen beträchtliche Druckänderung zu erwarten ist.

Für die Mischung zweier Gase I und II, deren Anfangsdruck p und Anfangstemperatur T gleich sei und die dabei ursprünglich die Volumina V_1 und V_2 eingenommen haben mögen, gelten bei unverändertem Gesamtvolumen V die Beziehungen

$$V_1 + V_2 = V \tag{1}$$

$$G_1 + G_2 = G, \tag{2}$$

worin G_1 und G_2 die Gewichtsanteile beider Gase und G ihr Gesamtgewicht bedeuten. Führt man ferner die spezifischen Volumina v_1, v_2 und v ein, so geht (1) über in

$$G_1 . v_1 + G_2 . v_2 = G . v, \tag{3}$$

und aus (2) und (3) folgt in bekannter Weise

$$v = \frac{G_1 . v_1 + G_2 . v_2}{G_1 + G_2} \tag{4}$$

und durch Multiplikation mit p links und rechts

$$pv = \frac{G_1 . p . v_1 + G_2 . p . v_2}{G_1 + G_2}. \tag{5}$$

Gleichung (4) ist eine Mischungsregel, die einwandfrei sein muß, da ihre einzige Voraussetzung das Gesetz von der Erhaltung der Masse ist.

Auch Gleichung (5) stellt eine Mischungsregel dar, die man bisher beim Ausschluß chemischer Einflüsse der Gase aufeinander anwenden zu dürfen glaubte. Nun deuten aber, worauf mich Herr Otto freundlichst aufmerksam gemacht hat, die Isothermenmessungen von Holborn und Otto auf Abweichungen von dieser Mischungsregel hin, die sich wohl kaum durch Versuchsfehler erklären lassen.

Aus den Veröffentlichungen der genannten Forscher werde zum Beispiel eine Mischung von Helium und Neon herausgegriffen. Beim Druck von 50 m Qu.-S. und der Temperatur $t = 0$ fanden sie für

Helium[1]) $pv_1 = 1{,}0340_8$, für ein Gemisch von 27,61 Gew.-Proz. Helium und 72,39 Proz. Neon[2]) $pv = 1{,}0341_5$ und berechneten daraus nach Gleichung (5) für Neon[2]) den Wert $pv_2 = 1{,}0342_1$. Die direkte Messung mit reinem Neon dagegen[3]) ergab den Wert $pv_2 = 1{,}0318_8$.

Wenn nicht, was bei der Genauigkeit der Messungen von Holborn und Otto wohl kaum anzunehmen ist, ein Versuchsfehler von etwa 2 pro Mille vorliegt, so bleibt keine andere Möglichkeit als die, daß Gleichung (5) keine richtige Mischungsregel ist. Da sie aber aus (4) algebraisch folgt, so würde dies bedeuten, daß bei isothermischer Mischung unter den eingangs genannten Verhältnissen der Druck p' nach der Mischung sich von dem Drucke p vor der Mischung unterscheiden muß. An Stelle von Gleichung (5) träte dann die Mischungsregel

$$p' \cdot v = \frac{G_1 \cdot p \cdot v_1 + G_2 \cdot p \cdot v_2}{G_1 + G_2}. \tag{6}$$

Wir stehen also vor dem zunächst überraschenden Ergebnis, daß bei isothermischer Mischung wirklicher Gase von ursprünglich gleichem Drucke p unter Umständen eine nicht unwesentliche Druckänderung eintritt, wenn die bisherigen Beobachtungen stimmen.

Dieser Druckeffekt kann ohne besondere Schwierigkeiten unmittelbar nachgeprüft werden. Setzt man in Gleichung (6) $p' = p + x$ ein, so geht sie über in

$$(p + x)v = \frac{G_1 \cdot p \cdot v_1 + G_2 \cdot p \cdot v_2}{G_1 + G_2}. \tag{7}$$

Bei dem oben behandelten Beispiel war

$$G_1 = 27{,}61 \qquad pv_1 = 1{,}0340_8$$
$$G_2 = 72{,}39 \qquad pv_2 = 1{,}0318_8$$
$$p = 50\,\text{m Qu.-S.} \quad \text{und} \quad pv = 1{,}0341_5.$$

Durch Einsetzen dieser Zahlenwerte in Gleichung (7) erhält man

$$x = -0{,}080\,26\,\text{m Qu.-S.}$$

Mit guten Druckwagen läßt sich ein solcher Druckunterschied bei dem Drucke von 50 m Qu.-S. noch recht genau bestimmen. Ich habe daher Herrn Otto vorgeschlagen, den aus seinen und Holborns Messungen von mir errechneten Druckeffekt x durch isothermische Mischung von Helium und Neon bei ursprünglich gleichem Drucke unmittelbar experimentell nachzuweisen.

---

[1]) L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **10**, 367, 1922.
[2]) L. Holborn und J. Otto, ebenda **23**, 77, 1924.
[3]) L. Holborn und J. Otto, ebenda **33**, 1, 1925.

Es soll nun noch an dem gleichen Beispiel untersucht werden, wie groß der Druck p' wäre, wenn das Daltonsche Gesetz gelten würde:

Da das Volumen des Heliums vor der Mischung

$$V_1 = G_1 \cdot v_1 = \frac{27{,}61 \,.\, 1{,}0340_8}{p},$$

das des Neons vor der Mischung

$$V_2 = G_2 \cdot v_2 = \frac{72{,}39 \,.\, 1{,}0318_8}{p}$$

gesetzt werden kann, folgt für das Gesamtvolum

$$V = V_1 + V_2 = \frac{27{,}61 \,.\, 1{,}0340_8 + 72{,}39 \,.\, 1{,}0318_8}{p}.$$

Würde das Helium allein das Gesamtvolumen erfüllen, so wäre sein spezifisches Volumen

$$v_1' = \frac{V}{G_1} = \frac{27{,}61 \,.\, 1{,}0340_8 + 72{,}39 \,.\, 1{,}0318_8}{27{,}61 \,.\, p}. \tag{8}$$

Analog wäre für das Neon

$$v_2' = \frac{V}{G_2} = \frac{27{,}61 \,.\, 1{,}0340_8 + 72{,}39 \,.\, 1{,}0318_8}{72{,}39 \,.\, p}. \tag{9}$$

Die Partialdrucke der Gase nach der Mischung wären nach dem Daltonschen Gesetz die zu den Volumina v_1' und v_2' bei der betreffenden Temperatur (0° C) zugehörigen Drucke p_1' und p_2'. Aus (8) und (9) folgt durch Multiplikation mit diesen Drucken, wenn man den Anfangsdruck $p = 50$ einsetzt,

$$p_1' \cdot v_1' = p_1' \,.\, 0{,}074\,790_8 \tag{10}$$

und

$$p_2' \cdot v_2' = p_2' \,.\, 0{,}028\,525_7. \tag{11}$$

Ferner gelten (für 0°) nach Holborn und Otto[1]) die Zustandsbeziehungen:

$$p_1' \cdot v_1' = A_1 + B_1 \,.\, p_1' = 0{,}999\,30 + 0{,}000\,695\,4_8 \,.\, p_1' \tag{12}$$

und

$$p_2' \cdot v_2' = A_2 + B_2 p_2' + C_2 p_2'^2 = 0{,}999\,37 + 0{,}000\,625\,70\, p_2' + 0{,}490 \,.\, 10^{-6} \,.\, p_2'^2. \tag{13}$$

Aus (10) und (12) errechnet man

$$p_1' = 13{,}486_7 \text{ (m Qu.-S.)},$$

aus (11) und (13)

$$p_2' = 35{,}845.$$

Dies wären die Partialdrucke für Helium und Neon im Sinne des Daltonschen Gesetzes. Ihre Summe wäre der nach Dalton zu erwartende

[1]) L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **33**, 1, 1925.

Mischungsdruck $p'' = p_1' + p_2' = 49{,}331_7$, während wir aus Gleichung (7) als den nach Holborn und Ottos Beobachtungen zu erwartenden Wert $p' = 49{,}919_7$ berechnet haben.

Wenn das Daltonsche Gesetz für wirkliche Gase richtig wäre, müßte also der Druckabfall bei Mischung unter den oben angenommenen Verhältnissen nicht weniger als 66,83 (cm Qu.-S.) betragen, während nach den bisherigen Messungen eine Druckabnahme von 8,03 (cm Qu.-S.) zu erwarten ist. Man sieht, wieweit das Daltonsche Gesetz unter Umständen von der Wirklichkeit abweicht[1]).

Bemerkenswert ist, daß bei so indifferenten Gasen wie Helium und Neon ein so bedeutender Mischungseffekt, der doch nur auf die gegenseitige Einwirkung der Helium- und Neonmoleküle und etwa auf das Verhältnis ihrer Kovolumina zueinander zurückgeführt werden kann, zu erwarten ist. Der Effekt wird übrigens bei diesen Gasen bei anderen Drucken und Temperaturen nach den Beobachtungen von Holborn und Otto sehr viel geringer sein. Auch bei Luft (Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff) ist nach den bisherigen Messungen nur ein ganz kleiner Effekt zu erwarten. Ein Grund für diese Verschiedenheiten ist aus dem Verlauf der Isothermen nicht ohne weiteres einzusehen.

[1]) Vgl. auch M. Jakob, ZS. f. Phys. 41, 737, 1927.

Der Siriusbegleiter und die Relativitätstheorie.

Von **Gerold v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Eddington hat 1924 darauf hingewiesen, daß nach seinen Annahmen über den Siriusbegleiter und zufolge der Relativitätstheorie dessen Spektrum eine sehr starke Rotverschiebung aufweisen müßte. W. S. Adams glaubt diese, und zwar ziffermäßig genau, in den Beobachtungen festgestellt zu haben. Indes ist ein solches Ergebnis, auch wenn es von anderen Beobachtern bestätigt werden sollte, keineswegs ein neuer einwandfreier Beweis für die Relativitätshypothese, wie vielfach angenommen wird.

Als Hauptbeweismittel für die Relativitätstheorie galt ursprünglich die bekannte Unstimmigkeit in der Bewegung des Merkurperihels [1]). Inzwischen hat sich aber gezeigt, daß der von Einstein nach seiner Theorie berechnete Wert dieser Unstimmigkeit mit den Beobachtungen nicht übereinstimmt und weiterhin, daß die allgemeine Relativitätstheorie gar nicht imstande ist, einen eindeutigen Wert dieser Verschiebung zu liefern. Endlich erscheint es fraglich, ob der theoretische Wert, den die bisherigen Methoden der Himmelsmechanik für die Bewegung der Apsidenlinie des Merkur liefern, vollkommen einwandfrei ist. Auf die zahlreichen Feststellungen dieser Art weise ich nicht nochmals hin, führe jedoch die zusammenfassende Ansicht von T. J. J. See [2]) an, ohne damit für oder gegen seine Gravitationstheorie Stellung nehmen zu wollen: „The Theory of Relativity has been completely overthrown and thus, owing to its failure to account for the motion of Mercury's perihelion — by postulating 43″ per century, when only 28″ or less [3]) is available — the wave-theory alone holds its place to-day."

Herr See vertritt also die Ansicht, daß man von einer Theorie vor allem verlangen muß, daß sie die Beobachtungen darstellt. Diese Meinung ist heutzutage vielfach aufgegeben worden. So bemerkt z. B. A. S. Eddington im Vorwort zu seinem bekannten Sonderwerk [4]) über die Relativitätstheorie, es käme mehr darauf an, den „Geist der neuen Idee zu erfassen", während die der Beobachtung zugänglichen Voraussagen „nicht den integrierenden Bestandteil der Theorie" bilden.

---

[1]) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1915, S. 831, Nr. 47 und „Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie" 1916, S. 63, 64.

[2]) Astr. Nachr. **226**, 401, 1926 (Sondernummer).

[3]) Das stimmt wohl nicht genau; es sollte wohl heißen 29″ oder 38″ (Astr. Nachr. **214**, 41 und 195, 1921).

[4]) „Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung". Übersetzung von A. Ostrowsky und H. Schmidt, 1925.

Das zweite Kriterium für die neue Idee war die Lichtablenkung in der Nähe großer Massen. Als Beweismittel für die neue Hypothese versagte er aus zwei Gründen: einmal kann diese Ablenkung, wie verschiedentlich gezeigt wurde, ohne Relativitätstheorie durch zwanglosere Annahmen erklärt werden, und zweitens ist es auch hier sehr fraglich, ob der von Einstein verlangte Betrag nach Richtung und Größe durch die Beobachtungen dargestellt wird [1]).

Als drittes Beweismittel wurde die Rotverschiebung der Linien des Sonnenspektrums angeführt. Dies war von vornherein wohl das schwächste Argument wegen der sehr geringen Größe des Effekts, wegen der besonderen Schwierigkeit der Beobachtungen und vor allem wegen unserer sehr lückenhaften Kenntnis der Sonnenphysik. Noch mehr als in den beiden ersten Fällen boten sich andere Erklärungen als die Heranziehung der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt.

Nun ist — in gewissem Gegensatz zu Eddingtons Idealismus — als Abart des dritten Kriteriums der Siriusbegleiter hervorgetreten, gewissermaßen als endgültige weitere Bestätigung der Relativitätslehre. Vorwiegend allerdings in nichtfachwissenschaftlichen Zeitschriften, u. a. außer kurzen Notizen in den Tageszeitungen, z. B. im „Kunstwart“ [2]), wo damit zu rechnen war, daß die Mehrzahl der Leser den „neuen Beweis“ ohne weiteres gläubig als zwingend hinnehmen würden. Überhaupt fällt auf, daß die Vertreter der Relativitätstheorie diese mit Vorliebe solchen Kreisen [3]) vorführen, von denen eine kritische Einstellung nicht zu erwarten ist, weil es ihnen viel weniger um Physik und Astronomie als um Weltanschauung zu tun ist.

Angesichts dessen scheint hier eine kurze Darlegung, wie es sich mit dem Siriusbegleiter verhält, nicht unangebracht zu sein. Zunächst ist zu bemerken, daß dieser Stern unter allen Fixsternen anerkanntermaßen eine Ausnahmestellung einnimmt. Ob ein solcher Ausnahmsstern ein geeignetes Objekt zur Ableitung allgemeiner Naturgesetze ist, bleibe dahin gestellt. Sein Vorhandensein ist bekanntlich ursprünglich auf theoretischem Wege aus den periodischen Änderungen der Rektaszensionen des Sirius zwischen 1755 und 1843 errechnet worden. Entdeckt wurde er erst 1861 von Clark. Der Umstand, daß dieser Begleiter in Anbetracht seiner aus den Dimensionen der Bahn des Hauptsterns

---

[1]) Vgl. z. B. S. Mohorovičić, Astr. Nachr. **222**, 69ff, 1924.

[2]) Jahrgang 40 (1926), Heft 1.

[3]) So hat z. B. unlängst Professor Reichenbach (Berlin) im Rundfunk einen Vortrag „Von Kopernikus zu Einstein“ auf Welle 484 m gehalten.

und der des Begleiters folgenden ziemlich großen Masse außerordentlich lichtschwach ist, hat schon frühzeitig Bedenken erregt und hierin liegt die Sonderstellung des Sterns begründet.

Im Märzheft 1924 der Monthly Notices of the R. Astronomical Society London [1]) erschien eine grundlegende Arbeit von A. S. Eddington über den Zusammenhang zwischen Masse und Helligkeit der Fixsterne. Sie enthält u. a. [2]) die bekannte Schaukurve, die die absolute Sterngröße als Funktion der Masse darstellt. Gerade der Siriusbegleiter stimmt nun, wie vorauszusehen, nicht mit dieser Kurve überein und nur ganz gelegentlich kommt Eddington (a. a. O. S. 332) auf ihn zu sprechen, eben mit der Betonung, daß er eine Ausnahmestellung einnehme: „The white dwarfs Sirius (comes) and o_2 Eridani (bright component) should not be used for our comparisons. They have long presented a difficult problem." Daraus, daß der Siriusbegleiter höchstwahrscheinlich ein Spektrum vom Typus Fo — also sog. Procyontypus zwischen Siriustypus und Sonnentypus liegend — besitzt, folgert Eddington, daß er eine effektive Temperatur T_e von 8000° haben müsse. Nach bekannten Formeln [3]) schließt Eddington hieraus nur aus seiner absoluten Größe (11,3), daß der Siriusbegleiter den kleinen Halbmesser von nur 19 600 km und im Hinblick auf seine ziemlich große Masse (0,85 Sonnenmassen), daß er die erstaunlich hohe Dichte von 53 000 (Wasser = 1) haben müsse. Auch K. F. Bottlinger [4]) gelangt zu dem hohen Betrag von 28 000 für die Dichte des Siriusbegleiters. Diese Zahlen sind aber nicht allgemein anerkannt. Vielmehr entwickelt z. B. W. Rabe [5]) eine andere Beziehnng zwischen Sternhalbmesser und Temperatur, nämlich

$$R = 1{,}03 + 0{,}23\frac{T - 6500}{1000}, \qquad (1)$$

wo R den Halbmesser in Einheiten des Sonnenhalbmessers bedeutet. o_2 Eridani und Sirius (B) nehmen natürlich auch bei Rabe eine Sonderstellung ein. Er gibt [6]) die Masse des Siriusbegleiters zu 0,97 Sonnenmassen, seinen Halbmesser zu 0,53 Sonnenhalbmesser, d. h. rund 370 000 km, seine Temperatur zu 3400°, seine Dichte zu 6,63 Sonnendichten an,

[1]) Monthl. Not. **84**, 308 ff., 1924.

[2]) Fig. 1, S. 311.

[3]) Vgl. z. B. R. Emden in der Encykl. d. Math. Wiss. VI, 2 B., 505, 506 bzw. 459, 488.

[4]) Veröffentlichungen Neubabelsberg III, Heft 4, 1923.

[5]) Astr. Nachr. **225**, 217 ff. „Die absolute Helligkeit der Zwergsterne als Funktion ihrer Temperatur und Masse."

[6]) A. a. O. S. 242.

Zahlen, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen, da es lediglich darauf ankommt, zu zeigen, daß dort von einer so überraschend großen Dichte keineswegs die Rede ist. In der Tat erscheint bei oberflächlicher Betrachtung Eddingtons Zahl für die Dichte als völlig unmöglich. Man muß ihm aber zugeben, daß in hochionisierten Gasen [1]) die Atome die äußeren Elektronenschalen verloren haben können. Sie besitzen dann ein weit kleineres „Volumen" als auf der Erde, wo die äußersten Schalen für das Volumen maßgebend sind. So ist es auch durchaus denkbar, daß unter solchen Umständen die Gasgesetze bis zu außerordentlich hohen Dichten gelten können.

Eddington bemerkt (S. 322) weiter, es könne beim Siriusbegleiter nur noch die Möglichkeit in Betracht kommen, daß er eine erheblich niedrigere T_e habe: „at a very low effective temperature probably below Md, the star is able in some way to produce an imitation of leading features of the F spectrum sufficiently close to satisfy the observer." Da nämlich die Leuchtkraft ceteris paribus proportional der Sternoberfläche, also proportional dem Quadrat des Sternhalbmessers und proportional der vierten Potenz der effektiven Temperatur ist, so ergibt sich ohne weiteres, daß der Siriusbegleiter bei einer Temperatur von etwa 2500° nach Eddington einen etwa zehnmal so großen Halbmesser haben müßte als bei 8000°.

Eddington hält sich aber bei dieser Alternative [2]) nicht länger auf und weist, was für einen überzeugten Relativisten sehr nahe liegt, darauf hin, die Frage könne ganz einfach dadurch entschieden werden, daß der Einsteineffekt (d. h. die Rotverschiebung) gemessen würde, „which should amount to about 20 km per sec, if the high density is correct [3])".

Die Rotverschiebungstheorie Einsteins beruht bekanntlich auf seiner „Zeitlehre", d. h. darauf, daß nach seiner Hypothese [4]) „Uhren" in der Nähe von großen Massen langsamer [5]) gehen sollen, als in großer Entfernung von solchen. Statt „Uhr" wird dann „Frequenz ν der Licht-

---

[1]) Warum dies aber gerade bei Sirius (B) der Fall sein soll, also ganz selten, ist nicht ohne weiteres einleuchtend.

[2]) Ob nicht irgendwelche sonstige unbekannte Ursachen mitsprechen, vermag wohl niemand mit Sicherheit zu behaupten. Möglicherweise befindet sich im Siriussystem eine erheblich große dritte (dunkle) Komponente. B. Meyermann stellt (Astr. Nachr. **215**, 13, 1922) periodische Schwankungen des Siriusbegleiters im Betrage von $\pm 0{,}19''$ in Distanz und $\pm 3^0$ im Positionswinkel fest.

[3]) Auf diese durchaus zurückhaltende Form der Behauptung wird hingewiesen.

[4]) Einstein, Die Grundlage usw., S. 62.

[5]) Also gerade umgekehrt wie die Pendeluhren auf der Erde.

schwingungen" gesetzt und auf diese Weise erhält man[1]) die Rotverschiebungsformel Einsteins für das Sonnenlicht:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{K^2}{c^2}\frac{M_0}{R_0} = -2{,}126\,.\,10^{-6} \qquad (2)$$

(K Gaußsche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, M_0 Sonnenmasse, R_0 Sonnenhalbmesser). Numerisch wird die Formel am bequemsten ausgewertet, indem man für K/c die Aberrationskonstante, für R_0 den scheinbaren Sonnenhalbmesser 15′ 59,4″ und $M_0 = 1$ setzt[2]).

Für Fixsterne muß natürlich statt M_0 und R_0 Masse und Halbmesser des Sternes M und R eingesetzt werden. Mißt man in Einheiten der Sonnenmasse und des Sonnenradius, so ist[3])

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -2{,}126\,.\,10^{-6}\frac{M}{R}\,. \qquad (3)$$

Für den Siriusbegleiter ist nach W. Rabes Zusammenstellung $M = 0{,}97$, $R = 0{,}52$, also $\frac{M}{R} = 1{,}82$. Die Linienverschiebung wäre also noch nicht doppelt so groß als bei der Sonne. Mit Eddingtons $M = 0{,}85$, $R = \frac{196}{6970} = 0{,}0282$ wird $\frac{M}{R} = 30{,}4$, d. h. die Linienverschiebung müßte rund 30mal so groß sein, wie bei der Sonne. Durch Multiplikation mit der Lichtgeschwindigkeit c in Kilometern ergibt sich die Verschiebung (in Dopplereffekt umgerechnet) zu 19,7 km/sec, wovon der analoge Betrag für den Hauptstern mit etwa 0,9 km/sec abzuziehen ist, so daß für die relative Verschiebung des Begleiterspektrums gegen das Spektrum des Hauptsternes 18,8 km/sec bleibt. Wie unsicher dies Ergebnis ist, geht aus obigem deutlich hervor.

Es ist ohne weiteres erklärlich, wenn die Anhänger der Relativitätstheorie alsbald bestrebt waren, den von Eddington geforderten Ver-

[1]) Vgl. Fr. Kottler, Encykl. d. Math. Wiss. VI, 2 B., 221.

[2]) R. Emden, Gaskugeln 1907, S. 96 gibt

$$M_0 = 1{,}943\,.\,10^{33}\,\text{gr}, \quad R_0 = 6{,}95561\,.\,10^{10}\,\text{cm}$$

für die Sonnenparallaxe 8,80″. Wählt man den neueren Wert 8,782″ (Bauschinger, Encykl. d. Math. Wiss. VI, 2 B., 894), so wird $R_0 = 6{,}970\,.\,10^{10}$ cm, während nach neueren Annahmen $M_0 = 1{,}99669\,.\,10^{33}$ g zu setzen ist. Zu $\pi = 8{,}782''$ muß logischerweise als Aberrationskonstante 20,516″ gewählt werden. Daraus ergibt sich der Koeffizient in (2) und (3).

[3]) Es ist klar, daß statt dessen auch $\frac{\Delta\nu}{\nu} = -2{,}126\,.\,10^{-6}\sqrt[3]{M^2\varrho}$ gesetzt werden kann, wo ϱ die Dichte des Sternes (Dichte der Sonne $= 1$) ist. Emden gibt a. a. O. die Dichte der Sonne zu 1,3784 g/cm³ an; Eddington verwendet a. a. O. 4,8 für die Sonnendichte, 2,4 für den Sirius (Hauptstern), so daß für diesen $\varrho = \frac{1}{2}$ wäre; seine Masse kann zu 2,51 angenommen werden (Eddington 2,45).

schiebungsbetrag von 20 km/sec festzustellen, obwohl er in der Hauptsache ein Kriterium für die Zahlen Eddingtons darstellt und man andererseits auch bei verschiedenen Zahlen von einer Bestätigung des Einsteineffektes reden könnte.

W. S. Adams hat über die ersten derartigen Messungen in den Proceedings of the National Academy of Science vom Juli 1925[1]) berichtet.

Auf Mt. Wilson wurden die Spektrallinien des Begleiters mit denen des zerstreuten Lichtes des Hauptsternes verglichen. Dabei muß aber bemerkt werden: 1. Die Beobachtungen sind, wie Adams selbst betont, sehr schwierig, daher hat 2. eine entsprechende Auswahl der Beobachtungen stattgefunden („a selection has been made of the spectrograms secured under the most favourables conditions and showing the spectrum of the companion most clearly"), wobei 3. nicht vergessen werden darf, daß dabei offenbar der Wunsch vorlag, die von Eddington gewünschten 20 km tatsächlich festzustellen. Leider wurden die Beobachtungszeiten, die Anzahl der ausgeschiedenen Platten, Belichtungszeiten, Witterung nicht mitgeteilt. Es handelt sich im ganzen um 25 Messungen auf nur vier verschiedenen Platten, wovon sich acht Messungen auf die Linie H_β, sieben auf H_γ, die übrigen zehn auf acht weitere Linien beziehen. Die Ausmessung geschah teils mit Mikrophotometer, teils mit Komparator. Da die Messungen an H_γ einen unerwünscht kleinen Betrag lieferten, wurde an ihnen eine starke Korrektion angebracht, deren Begründung jedoch nicht völlig überzeugend wirkt. So gelangt Adams schließlich zu einer „beobachteten" Rotverschiebung von 23 km/sec, von der 1,7 km/sec auf reellen Dopplereffekt[2]) infolge der Bewegung des Begleiters in seiner Bahn kommen. Eddingtons postulierte 20 km sind also mit rund 21 km geradezu überraschend gut dargestellt.

Leider sind die mittleren Fehler der Beobachtungen nirgends angegeben. Wird dies nachgeholt, so zeigt[3]) sich für die

Linie	H_β	26 km ± 4 km,
Linie	H_γ	10 km ± 5 km,
übrigen Linien		14 km ± 11 km.

[1]) Abgedruckt in Nr. 94 der Communications to the Nat. Ac. of Sc. (Carnegie Inst.) S. 205 ff.

[2]) Eddington (The internal constitution of the stars, S. 173) hat diesen Wert auf 4,3 km/sec korrigiert. Da die Beobachtungszeiten fehlen, ist eine Nachprüfung schwer möglich. (Zusatz bei der Korrektur.)

[3]) Zweifellos deuten die Messungen auf ein Wachsen der Verschiebung zugleich mit dem Wachsen der Wellenlänge. Ob aber deshalb gerade die Ergebnisse an H_γ korrigiert werden dürfen, erscheint fraglich.

Offenbar sind die Beobachtungen an den Wasserstofflinien genauer als die an den übrigen (Fe, Ti, Mg, Sr). Von den vier Platten enthalten zwei zusammen nur drei Messungen, alle übrigen 22 liegen auf nur zwei Platten, die im Mittel 19 km $\pm$ 10 km und 14 $\pm$ 10 liefern. Auffällig ist, daß unter sonst gleichen Verhältnissen das Mikrophotometer erheblich größere Werte (nämlich 22 $\pm$ 8,6) liefert, als der Komparator (14 $\pm$ 11,6). Auf ein und derselben Platte gibt dieselbe Linie (4404 Å.-E.) mit Mikrophotometer 37 km, mit Komparator nur 8 km. Der Verdacht besteht immerhin, daß bei der einen oder der anderen Methode ein systematischer Fehler vorliegt. Das Mittel aus allen Messungen (ohne Korrekturen) ist 17 $\pm$ 10, wovon wieder 1,7 wegen Bahnbewegung abzuziehen sind. Dem verbleibenden Rest von 15,3 $\pm$ 10 km würde nach Eddingtons Theorie ein Halbmesser des Sirius (B) von 24 200 km und eine effektive Temperatur von 7590° entsprechen. Sind also die Messungen auf Mt. Wilson einwandfrei, so sind Eddingtons Zahlen sehr befriedigend dargestellt; auch ist damit eine Stütze für die Hypothese der Rotverschiebung im Gravitationsfeld gewonnen, die als Einsteineffekt bezeichnet, aber keineswegs mit seiner Relativitätstheorie identifiziert werden darf. Am allerwenigsten mit Einsteins „Zeitlehre", die ja nach relativistischer Auffassung[1]) z. B. auch mit dem Michelsonschen Versuch „gar nichts zu tun" hat.

Die genannte Rotverschiebungshypothese ist in der Tat innerlich völlig unabhängig von der Relativitätshypothese. Sie kann, wie mehrfach gezeigt wurde[2]), ohne die vierdimensionale Raumzeitwelt (die ein integrierender Bestandteil der Relativitätshypothese ist) durch ganz andere, vollkommen einleuchtende Annahmen begründet werden.

Ich selbst habe früher darauf hingewiesen, daß eine Hypothese, wonach die Lichtgeschwindigkeit c keine Konstante, sondern im Gravitationsfeld veränderlich ist, nämlich

$$c = c_0\left(1 + \frac{M}{r}\frac{K^2}{c_0^2}\right), \tag{4}$$

d. h. wenn man Einsteins Postulat betreffs der Uhren ablehnt, dagegen in der trivialen Formel $\lambda \cdot \nu = c$ nicht c, sondern die Frequenz ν als Konstante betrachtet[3]), den Einsteinschen Rotverschiebungseffekt liefert.

---

[1]) Vgl. H. Reichenbach, ZS. f. Phys. **34**, 32 ff., 1925.

[2]) Vgl. Lenard, Äther und Uräther 1922, S. 63. S. Mohorovičić, Ann. d. Phys. **66**, 227, 1923 und Astr. Nachr. **222**, 69, 1924; **223**, 81, 1924. J. Wodetzky, ebenda **223**, 234, 1925.

[3]) Danach wären meine Ausführungen (ZS. f. Phys. **25**, 245, 1924) zu ändern. In dem kleinen Faktor K^2/c^2 darf c unbedenklich als Konstante behandelt werden, weshalb ich c_0 geschrieben habe.

Man hat zunächst $dc = v\,d\lambda = c \cdot \frac{d\lambda}{\lambda}$ und aus (4) folgt durch Differentiation $\frac{dc}{c_0} = -M \frac{K^2}{c_0^2} \frac{dr}{r^2}$. Bezüglich r zwischen dem Sternhalbmesser R und der Entfernung des Beobachters $\to \infty$ integriert, ergibt dies $\frac{\Delta c}{c_0} = +\frac{K^2}{c_0^2} \frac{M}{R}$, was man füglich $= \frac{\Delta c}{c}$, also $= \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ setzen darf, so daß sich

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = +\frac{K^2}{c^2} \frac{M}{R}, \tag{5}$$

also die fragliche Rotverschiebung ergibt.

Es ist keineswegs absurd, anzunehmen, daß in der Nähe von Gravitationszentren der Äther derart modifiziert wird, daß dort die Lichtquanten schneller laufen. „Verdünnungen" wird derjenige annehmen, dem die Analogie mit den Schallwellen in Luft von verschiedener Temperatur vorschwebt, „Verdichtungen", wer sich erinnert, daß die Schallgeschwindigkeit in festen Körpern größer ist als in Gasen. Diese Analogie ist freilich auf jeden Fall unwissenschaftlich. Es kann auch vorläufig genügen, wenn wir die Rotverschiebung, falls sie wirklich besteht, als empirisch festgestellte Gravitationswirkung hinnehmen.

Es sei gestattet noch einige Bemerkungen allgemeinerer Art hinzuzufügen. Wenn die Rotverschiebung wirklich eintritt, so müßte natürlich an allen Radialgeschwindigkeiten [1]) der Fixsterne eine entsprechende Korrektion angebracht werden. Sie wäre um so größer, je größer die Masse und je kleiner der Halbmesser, d. h. je größer die Dichte ist. Bekanntlich besteht nun anscheinend eine Abhängigkeit [2]) der absoluten Radialgeschwindigkeit von der absoluten Helligkeit der Sterne, wenigstens bei einer Reihe von Spektraltypen. Doch erscheint es wohl verfrüht, dies mit der Frage der Rotverschiebung verknüpfen zu wollen. Am Strahlungsproblem ist, soviel auch die neueste Forschung hierin geleistet hat, doch noch sehr vieles recht unsicher. Vor allem ist es bedenklich, in einem Gebiet wie der Stellarastronomie, das uns in der Hauptsache nur durch statistische Methoden zugänglich ist, Schlüsse allgemeiner Art ausgerechnet aus Sternen abzuleiten, die anerkanntermaßen eine Ausnahmestellung einnehmen. Mit Recht hebt R. Emden hervor [3]): „Die Naturgesetze gelten eben für die Natur, wie sie ist und nicht wie sie sein

[1]) Vgl. die Ausführungen von Fr. Kottler, Encykl. d. Math. Wiss. VI, 2 B., 226.
[2]) H. Kobold, ebenda VI, 2 B., 335.
[3]) Ebenda VI, 2 B., 379.

könnte." Wenn er aber wenige Zeilen später bemerkt: „Hier versagen die drei Hauptsätze; vielleicht kann die allgemeine Relativitätstheorie Klarheit schaffen", so scheint mir dieser Hilferuf nach einem Universalheilmittel, der schlagwortähnlich zu werden droht, nicht ganz unbedenklich zu sein.

Die Relativitätstheorie ist nämlich bei entsprechender Erweiterung und Anpassung immer in der Lage, sich zu helfen. Dies geht aus der unlängst erschienenen Arbeit von D. van Dantzig[1]) über die Wiederholung des Michelsonschen Versuchs durch D. C. Miller deutlich hervor. Das Ergebnis Millers[2]), nämlich: „that there is a relative motion of the earth and the aether at the Observatory of approximately nine kilometres per second being about $^1/_3$ of the orbital velocity of the earth", ist natürlich für die Relativitätstheorie sehr unerwünscht, weshalb auch (siehe oben) sofort betont wurde, der Michelsonsche Versuch habe mit der Einsteinschen „Zeitlehre" gar nichts zu tun. Davon sind übrigens gerade die Anhänger der klassischen Mechanik längst überzeugt. Eddington, als überzeugter Relativist, beeilt sich, den „Miller-Effekt" als „surprising hypothesis of aetherdrift"[3]) kurzerhand zurückzuweisen.

Van Dantzig[4]) jedoch, der sich die Aufgabe gestellt hat nachzuweisen, „daß der Miller-Effekt einen Rückgang zur klassischen Äthertheorie keineswegs notwendig oder wünschenswert"[5]) mache, bemüht sich eingehend, die Theorie auch mit dem unerwarteten Ereignis des Miller-Effekts in Übereinstimmung zu bringen. Es ist lehrreich, daß nach seiner Darlegung zur Begründuug der Einsteinschen Theorie noch eine neue weitere Hypothese[6]) notwendig ist, die bisher ganz unbekannt war. Am Ende seiner sehr scharfsinnigen Ausführungen gelangt van Dantzig zu dem Schluß: „In einer Physik, deren Kompliziertheit dadurch beschränkt ist, daß sie höchstens die beiden Fundamentaltensoren g_{ik} und φ_i enthalten soll, läßt sich der Miller-Effekt wahrscheinlich nicht wiedergeben; erweitert man aber die Anzahl der Grundtensoren, dann zeigt die vorliegende Überlegung, daß die kompliziertere Physik auch dieser Erscheinung vollkommen Rechnung tragen kann."

---

[1]) Math. Ann. **96**, 261 ff., 1926.

[2]) Proc. Nat. Acad. **11**, 306, Juni 1925.

[3]) Van Dantzig, a. a. O. S. 279; zitiert Nature **115**, 870, 1925.

[4]) A. a. O. 262.

[5]) Es handelt sich also nicht nur um eine Funktion des Intellekts, sondern sehr wesentlich auch des Willens.

[6]) A. a. O. S. 273. Es würde zu weit führen, näher darauf einzugehen.

Für den Relativisten mag dieser Ausweg einigermaßen beruhigend wirken; für den Nichtrelativisten klingen die obigen Ausführungen mehr wie eine bescheidene Resignation, als wie eine Siegesfanfare, wie sie sonst üblich ist oder war. Van Dantzig bekräftigt seine, wohl a priori einleuchtende, Feststellung durch die Analogie der Verwendung ganzer rationaler Funktionen zur Darstellung von vorgegebenen Funktionswerten. Niemand wird bestreiten, daß durch die Einführung neuer Grundtensoren die Anpassung an neue Beobachtungsdaten denkbar ist und daß damit die relativistische Physik immer komplizierter und damit vielleicht mathematisch interessanter werden wird.

Dieses Verfahren ist ein Gegenstück zu der Gepflogenheit, in jeder neu beobachteten — verbürgten oder auch ungenügend verbürgten — Naturerscheinung, zu deren Erklärung es an anderweitigen stichhaltigen Hypothesen überdies keineswegs mangelt, stets nur eine Bestätigung der einen Relativitätshypothese zu erblicken, wie es wiederum im Falle des Siriusbegleiters geschehen ist.

Ludwigsburg, 27. Januar 1927. G. v. Gleich.

Nachtrag bei der Korrektur: A. S. Eddington gibt (The internal constitution of the stars 1926, S. 171) für den Siriusbegleiter etwas veränderte Konstanten: Halbmesser 18800 km, Dichte 61000 g/cm³. Auch er paßt die unbefriedigenden Messungsergebnisse an der H_γ-Linie und an den Metallinien durch eine starke „correction for blend“ seiner Theorie an und gewinnt so den vorhergesagten Betrag des „Einstein Shift“. Trotzdem bemerkt er schließlich vorsichtig (a. a. O. S. 173): „This observation is so important that I do not like to accept it too hastily until the spectroscopic experts have had full time to criticise or challenge it ...“), eine bemerkenswerte Zurückhaltung für den Forscher, der sonst (vgl. z. B. a. a. O. S. 6) weit ausschweifende Folgerungen aus der Theorie der Einsteinschen Weltkrümmung zieht.

Das „rote“ und „blaue“ Argonspektrum im äußersten Ultraviolett.

Von **H. B. Dorgelo** und **J. H. Abbink** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

§ 1. Einleitung. In einer kurzen Notiz in den Naturwissenschaften [1]) haben wir einige Resultate der Untersuchungen des Argonspektrums im äußersten Ultraviolett mitgeteilt. Mit Hilfe des auch früher benutzten Vakuumspektrographen [2]) haben wir diese Experimente weiter fortgesetzt und sowohl das „rote“ als das „blaue“ Argonspektrum im Wellenlängengebiet von 1800 bis 400 Å untersucht. Es ist uns jetzt möglich, darüber ausführlich zu berichten.

§ 2. Experimenteller Teil. Den benutzten Vakuumspektrographen haben wir für unseren Zweck so abgeändert, daß entweder die eine oder die andere Hälfte des Spaltes bedeckt werden konnte, so daß es möglich war, auf einer Platte zwei verschiedene Spektren untereinander aufzunehmen (z. B. das Argonspektrum und darunter ein Vergleichsspektrum von Neon, Helium oder Wasserstoff).

Um das Verhalten der Spektren bei verschiedenen Anregungsbedingungen zu beurteilen, haben wir die folgenden Entladungsformen benutzt:

1. Niederspannungsbogen (in der Tabelle 1 als Bogen angedeutet) [3]). Die Entladung des Niederspannungsbogens stand zwischen dem Spalt des Spektrographen als Anode und einer Oxydkathode in ungefähr 3 mm Abstand vom Spalt.

2. Glimmlicht (in der Tabelle 1 auch mit *G* bezeichnet). Vor dem Spalt (Anode) stand eine Kathode in einem Abstand von ungefähr 3 mm. Diese Kathode war bei einer Aufnahme (Nr. 8 der Tabelle 1) eine kleine Kupferplatte (senkrecht zu der Verbindungslinie Gitter–Spalt), in den übrigen Fällen war es eine Hohlkathode mit einer Öffnung nach

[1]) H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, Die Naturw. **14**, 755, 1926.
[2]) G. Hertz, Physica **5**, 189, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925.
[3]) Derselbe, l. c.

der Spaltseite[1]). Zur Eliminierung der Linien, welche eventuell beim Zerstäuben der Kathode (bei einigen Aufnahmen aus Kupfer, bei anderen aus Nickel) angeregt werden könnten, haben wir Vergleichsspektren aufgenommen unter Benutzung von Hohlkathoden aus Kupfer und aus Nickel (Nr. 6 der Tabelle 1). Bei dieser Änderung des Materials der Hohlkathode war aber kein Unterschied der Spektren zu sehen.

3. Positive Säule (in der Tabelle 1 als Säule oder *S* angedeutet). Vor dem Spalt des Spektrographen wurde eine Glasröhre von ungefähr 250 mm Länge und 2,5 mm innerem Durchmesser mit ihrer Achse in Richtung der Verlängerung Gitter–Spalt angebracht. Diese Röhre war an der Spaltseite offen (der Abstand vom Spalt war etwa 3 mm) und hatte an der anderen Seite eine Elektrode. Zwischen dieser Elektrode (Kathode) und dem Spalt des Spektrographen, welcher wieder als Anode dient, wurde eine positive Säulen-Entladung aufrechterhalten.

4. Kondensierte Entladung (in der Tabelle 1 als Kondensator oder *K* angedeutet). Ein Kondensator mit einer Kapazität von 0,3 μF, welcher fortwährend mittels gleichgerichteter Spannung eines Hochspannungstransformators aufgeladen wurde, konnte sich periodisch über die unter 3. beschriebene Säule entladen. Diese war mit einer Kugelfunkenstrecke in Serie geschaltet, deren Abstand einzustellen war, wodurch die maximale Spannung des Kondensators und also auch die Stromstärke der Entladung bestimmt wurden. Bei einer Aufnahme (Nr. 29 der Tabelle 1) war der Abstand etwa 3 mm, bei den übrigen Aufnahmen 1 mm.

§ 3. Resultate. Die Resultate unserer Untersuchungen sind zum größten Teile zusammengestellt in der Tabelle 1, in der die Wellenlängen und geschätzten Intensitäten der im Wellenlängengebiet 1800 bis 400 Å gefundenen Argonlinien von 50 Platten wiedergegeben sind.

Die ersten 36 sind aufgenommen mit reinem Argon (Tabelle 1a), die übrigen mit einem Gemisch von Neon oder Helium mit wenig Argon (Tabelle 1b; der benutzte Prozentsatz Argon ist in der Tabelle für jede Aufnahme angegeben). Die Tabelle (sowohl 1a als 1b) ist nach den verschiedenen oben beschriebenen Entladungsformen unterteilt. Einige Platten zeigen zwei Spektren verschiedener Entladungsformen (Nr. 27, 28, 36 und 45), außerdem sind auf verschiedenen Platten Vergleichsspektren anderer Gase aufgenommen, zur Eliminierung derjenigen Linien, welche nicht zu Argon gehören, doch Verunreinigungen zugeschrieben

[1]) Einige Aufnahmen wurden auch gemacht mit einer Schülerschen Hohlkathode. H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

werden müssen: Neonglimmlicht (Nr. 7), Neonsäule (Nr. 18, 19, 20 und 21), Neonkondensator (Nr. 29, 31 und 33), Heliumglimmlicht (Nr. 47 und 48), Wasserstoffsäule (Nr. 14 und 24).

Außer den Entladungsformen, die wir benutzten, und den Nummern der verschiedenen Platten, haben wir in den Tabellen für jede Platte den Druck angegeben. Dieser bezieht sich auf den Druck im Entladungsraum. Da das Gas hinter dem Spalt mittels verschiedener Zirkulationspumpen abgepumpt wurde und aufs neue in den Entladungsraum vor dem Spalt eingelassen wurde, war der Druck hier etwa 20- bis 25 mal größer als in dem Spektrographenraum. Einige Ausnahmen hiervon machen die Platten 3, 4 und 5, bei denen der niedrige Druck etwa die Hälfte des hohen Druckes war.

Wir haben weiter die Stromstärke und die Belichtungsdauer angegeben, während bei der Kondensatorentladung anstatt dieser die Anzahl Entladungen gegeben wurde.

Weiter findet man in der Tabelle (sowohl in 1a als in 1b) links zwei Spalten mit den Wellenlängen der gefundenen Linien bzw. des „roten“ und des „blauen“ Argonspektrums, während rechts die (visuell geschätzten) Intensitäten der auf den verschiedenen Platten gefundenen Argonlinien angegeben sind. Die kursiv gedruckten Zahlen gehören zum „roten“ Argonspektrum. Mit Pfeilen wurde angedeutet, welches Wellenlängengebiet außerhalb des Plattenbereiches fiel.

Wie man an verschiedenen Beispielen sehen kann, wächst diese auf den Platten erhaltene Intensität der Linien nicht immer mit zunehmender Belichtungsdauer. Hierfür sind verschiedene Ursachen anzugeben:

1. ist die Intensität abhängig von der Stelle, auf der die Entladung während der Beleuchtung stand;
2. wurde bei Glimmlichtaufnahmen bei langen Belichtungszeiten die Spaltbreite durch Zerstäubung des Kathodenmaterials kleiner, so daß es nötig war, von Zeit zu Zeit den Spalt zu reinigen;
3. spielt die Entwicklung der Platten eine bedeutende Rolle.

Wir haben uns entschlossen, diese Tabelle so ausführlich wiederzugeben, weil seit dem Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften über das Argonspektrum im äußersten Ultraviolett auch einige Daten betreffs dieses Spektrums von F. A. Saunders[1]) veröffentlicht sind. Merkwürdigerweise stimmen die Saundersschen Daten sehr schlecht mit den unseren überein. Aus unserer Tabelle kann man

[1]) F. A. Saunders, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 556—560, 1926.

Tabelle 1a. Argonlinien,

Entladungsform		Bogen		G = Glimmlicht													
Nummer		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Argondruck (in mm)		5,3	1,8	4,9	1,0	1,0	1,5	1,7	3,3	3,3	8,5	0,65	0,65	0,75	0,75	0,75	0,75
Strom (in mA)		500	300	7	5	5	5	6	5	5	7	5	5	5	5	4	5
Zeit (in Stdn. u. Min.)		1	0^{40}	1	1	5	1^{30}	1	1	1	100	1	1	0^{05}	1^{45}	14	16
1066,72		*30*	*25*	*30*	*35*	*40*	*30*	*20*	*40*	*40*	*30*	*35*	*35*	*20*	*20*	*40*	*25*
1048,28		*40*	*30*	*50†*	*40*	*50*	*35*	*25*	*50*	*50*	*30*	*40*	*35*	*15*	*20*	*40*	*25*
	932,06	3	15	4	25	25	20	10	15	25	15	25	25	8	12	25	20
	919,79	7	20	15	30	30	25	15	20	30	20	30	30	12	15	30	25
894,31		*2*	*4*	—	—	*3*	—	—	—	—	*1*	—	*1*	—	—	*2*	*4*
	887,45	—	—	—	4	8	1	1	—	0	4	4	4	—	3	8	8
	883,22	—	—	—	3	8	1	1	—	—	3	3	3	—	2	7	8
879,97		—	*1*	—	—	*3*	—	—	—	—	*8*	*2*	*3*	—	*4*	*7*	*6*
	879,62	—	—	—	1	5	0	0	—	—	2	2	3	—	1	5	6
	878,78	—	—	—	8	10	4	3	—	5	8	7	7	—	5	10	10
876,10		—	*0*	—	—	*3*	—	—	—	—	*6*	*0*	*2*	—	*4*	*8*	*4*
	875,56	—	—	—	2	7	1	0	—	—	3	3	3	—	3	6	7
	871,11	—	—	—	3	7	1	1	—	—	5	3	4	—	3	8	7
869,75		—	*1*	—	*1*	*5*	—	—	—	—	*6*	*1*	*3*	—	*3*	*8*	*6*
866,84		—	*0*	—	—	*3*	—	—	—	—	*7*	*0*	*2*	—	*4*	*8*	*4*
	*850,71	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	3
	*843,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
842,79		—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	—	—	*0*	—	—	*1*	*3*
	*840,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
834,98		—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	*0*	—	*1*	—	*1*	*2*	*4*
834,42		—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	*1*	—	*1*	—	*2*	*4*	*4*
826,34		—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	*0*	—	*1*	—	*0*	*3*	*4*
825,36		—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	*0*	—	*1*	—	*0*	*3*	*4*
820,12		—	—	—	—	*0*	—	—	—	—	—	—	*0*	—	—	*0*	*3*
816,27		—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*	*2*	*4*
809,95		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
**808,82*		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
807,65		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
806,46		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*	*2*
**803,80*		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
**802,95*		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
801,33		—	—	—	—	*0*	—	—	—	—	—	—	—	—	*1*	—	*2*
797,63		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*	—	*2*
	*769,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	740,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	730,91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	725,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	723,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	718,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	679,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	671,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	670,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	665,97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	664,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	661,84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Argon „Rot" | Argon „Blau"

Wellenlänge (in Å)

Geschätzte Intensität († umgekehrte Linien;

n, gefunden in reinem Argon.

	S = Säule										G und S				K = Kondensator							K und S	
5	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		28		29	30	31	32	33	34	35	36	
75	3,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,8	0,35	0,35	0,35	G 0,8	S 0,24	G 0,82	S 0,35	0,45	0,45	0,6	0,75	1,5	0,2	0,12	0,75 K	S
	?	14	14	14	14	10	14	13	13	13	5	10	5	13	20 Entl.	500 Entl.	500 Entl.	4000 Entl.	8000 Entl.	3000 Entl.	10000 Entl.	2000 Entl.	?
5	1	0^{35}	9	9	40	36	0^{10}	1	1	16	1	1	1	1									0^{30}
	30	*40†*	*50†*	*40†*	*40†*	*40†*	*30*	*40*	*20*	*30*	*30*	*30*	*30*	*50*	↕	↕	↕	↕	*3*	*2*	*1*	?	*40†*
	40	*50†*	*60†*	*50†*	*50†*	*50†*	*40*	*50*	*30*	*40*	*30*	*40*	*30*	*60*					*6*	*3*	*2*	?	*50†*
20	—	2	4	7	8	0	0	8	8	8	10	3	20	20	0	7	1	30	25	15	12	6	3
25	—	5	5	8	12	1	3	15	10	10	15	6	25	25	1	15	10	35	30	20	15	8	5
	1	*5*	*6*	*9*	*10*	*1*	*2*	*8*	*7*	*6*	—	—	—	*10*	—	—	—	—	↑	—	—	—	*10*
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	2	—	1	15	8	20		15	12	6	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	2	—	0	12	7	20		15	12	5	—
	3	*5*	*6*	*9*	*10*	*1*	*2*	*8*	*7*	*5*	*5*	—	*4*	*10*	—	—	—	—		—	—	—	*10*
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	10	6	20		15	12	4	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	5	—	1	15	10	20		15	12	6	—
	4	*5*	*6*	*9*	*10*	*1*	*2*	*7*	*6*	*5*	*5*	—	*4*	*7*	—	—	—	—		—	—	—	*10*
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	1	—	0	15	8	20		15	12	5	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	2	—	1	15	7	20		15	12	5	—
	2	*5*	*6*	*9*	*10*	*1*	*2*	*10*	*8*	*7*	*3*	—	*2*	*10*	—	—	—	—		—	—	—	*10*
	3	*5*	*6*	*9*	*10*	*1*	*2*	*5*	*6*	*5*	*3*	—	*3*	*8*	—	—	—	—		—	—	—	*9*
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	5	—	8		2	3	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	1	—	6		2	3	—	—
	—	*0*	*2*	*4*	*4*	—	—	*3*	*5*	*3*	—	—	—	*4*	—	—	—	—		—	—	—	*4*
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	—	3		0	2	—	—
	—	*1*	*2*	*4*	*4*	—	—	*3*	*4*	*3*	*0*	—	*0*	*4*	—	—	—	—		—	—	—	*4*
	—	*2*	*3*	*5*	*5*	—	—	*5*	*6*	*4*	*1*	—	*1*	*6*	—	—	—	—		—	—	—	*6*
	—	*1*	*2*	*4*	*4*	—	—	*3*	*4*	*3*	*0*	—	*0*	*4*	—	—	—	—		—	—	—	*5*
	—	*1*	*2*	*4*	*4*	—	—	*3*	*4*	*3*	*0*	—	*0*	*4*	—	—	—	—		—	—	—	*4*
	—	*0*	*0*	*1*	*1*	—	—	*0*	*2*	*1*	—	—	*0*	*2*	—	—	—	—		—	—	—	*1*
	—	*1*	*2*	*3*	*3*	—	—	*3*	*5*	*4*	—	—	—	*3*	—	—	—	—		—	—	—	*4*
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	*0*	*0*	—	—	—	*2*	*1*	—	—	—	*2*	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*	*0*	—	—	—	*1*	—	—	—	—		—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*	—	—	—	—	*0*	—	—	—	—		—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		4	8	↑	↑
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		2	6		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		1	4		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		0	3		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		1	3		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		0	1		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	?	—	—		—	4	↓	↓
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		?	4		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		?	4		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		0	3		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	2		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	↓	0	2	↓	↓

n; ↔ fällt außerhalb des Plattenbereichs; * nicht sicher zu Argon gehörend)

Tabelle 1b. Argonlinien, gefunden in Ar-Ne- und Ar-He-Gemischen.

Gas		Neon mit Argon										Helium mit Argon				
Entladungsform		Glimmlicht							K	K und S		Glimmlicht				
Nummer		37	38	39	40	41	42	43	44	45		46	47	48	49	50
Totaldruck (in mm)		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,8	1,6	$K\frac{1,6}{3}S$		2,0	3,0	4,9	3,8	3,5
Argon (in Prozenten)		$^1/_4$	$^1/_2$	1	3	3	10	10	3			1	1	1	2	2
Strom (in mA)		6	6	7	5	9	7	6	2000	2000	?	1,5	6	11	6	12
Zeit (in Stdn. u. Min.)		1	2	4^{30}	1^{30}	7	3	3	Entl.	Entl.	1	1^{30}	3	3	1^{30}	3
1066,72		—	*4*	*8*	*25*	*25*	*25*	↔	↔	↔	↔	*30*	*20*	↔	↔	*12*
1048,28		—	*2*	*4*	*20*	*20*	*30*					*40*	*25*			*10*
	932,06	—	3	6	15	20	25	18	20	5	0	18	18	8	7	10
	919,79	—	5	8	20	25	30	20	25	7	3	20	20	12	12	12
894,31		—	—	—	—	—	*0*	—	—	—	—	—	—	—	—	*1*
	887,45	—	—	—	0	1	3	3	15	5	—	—	1	—	—	1
	883,22	—	—	—	0	0	2	2	12	4	—	—	—	—	—	1
879,97		—	—	—	—	*1*	*3*	*3*	—	—	*0*	*4*	*2*	—	*0*	*2*
	879,62	—	—	—	0	0	1	1	10	3	—	—	—	—	—	2
	878,78	—	—	1	2	5	6	6	15	5	—	—	2	—	—	3
876,10		—	—	—	*1*	*2*	*4*	*5*	—	—	*0*	*5*	*4*	—	*2*	*2*
	875,56	—	—	—	0	1	2	2	12	4	—	—	—	—	—	1
	871,11	—	—	—	0	1	3	2	12	4	—	—	—	—	—	1
869,75		—	—	—	—	*0*	*2*	*1*	—	—	—	*1*	*1*	—	—	*1*
866,84		—	—	—	*0*	*1*	*4*	*4*	—	—	*0*	*4*	*3*	—	*2*	*3*
	*850,71	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—
	*843,75	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
842,79		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	*840,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
834,98		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
834,42		—	—	—	—	—	*2*	*1*	—	—	*0*	*0*	—	—	—	*1*
826,34		—	—	—	—	—	*0*	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
825,36		—	—	—	—	—	*1*	—	—	—	—	—	—	—	—	*0*
820,12		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
816,27		—	—	—	—	—	*1*	—	—	—	—	—	—	—	—	*1*
809,95		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
**808,82*		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
807,65		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
806,46		—	—	—	—	—	*0*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
**803,80*		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
**802,95*		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
801,33		—	—	—	—	—	*2*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
797,63		—	—	—	—	—	*1*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	*769,12	—	—	—	0	1	2	2	10	4	—	—	—	—	—	2
	740,23	—	0	2	3	5	3	3	5	1	—	0	0	—	—	5
	730,91	—	—	0	1	2	1	1	4	—	—	1	—	—	—	3
	725,53	—	0	2	3	5	4	4	3	0	—	2	1	—	0	5
	723,35	—	1	4	5	8	6	6	4	0	—	4	2	—	1	7
	718,05	—	—	1	2	3	2	3	2	—	—	0	1	—	—	4
	679,37	—	—	2	3	5	4	4	4	—	—	3	2	—	—	5
	671,81	—	—	3	5	8	6	5	5	0	—	5	4	—	2	8
	670,93	—	0	4	5	7	5	4	5	0	—	4	2	—	1	4
	665,97	—	—	1	1	3	2	2	3	—	—	1	0	—	—	3
	664,50	—	—	0	0	2	1	—	1	—	—	0	—	—	—	1
	661,84	—	—	2	4	5	4	4	4	—	—	4	3	—	2	5

Argon „Rot"	Argon „Blau"	Geschätzte Intensität (↔ fällt außerhalb des Plattenbereichs;
Wellenlänge (in Å)		* nicht sicher zu Argon gehörend)

nun sehr leicht das Verhalten der verschiedenen Linien sehen, und mit Hilfe dieses Materials ist es möglich, eindeutig die Linien des „roten" Spektrums von denen des „blauen" zu unterscheiden. Wir kommen darauf bei der Diskussion unserer Resultate zurück.

§ 4. Diskussion. A. Das „rote" Argonspektrum. Wie man aus der Tabelle 1 sehen kann, fanden wir außer den bereits von Th. Lyman und F. A. Saunders[1]) und G. Hertz und J. H. Abbink[2]) gefundenen Resonanzlinien 1066,72 und 1048,28 Å noch verschiedene Linien kürzerer Wellenlänge. Diese Linien korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons von höheren *s*- und *d*-Termen (charakterisiert durch innere Quantenzahlen $J = \frac{3}{2}$) nach dem Grundniveau ($J = \frac{1}{2}$).

Wir geben hier nochmals die Tabelle 2 mit den stärksten im äußersten Ultraviolett gefundenen Linien des „roten" Argonspektrums wieder. Neben den Wellenlängen haben wir die hieraus berechneten Anregungsspannungen in Volt angegeben.

Tabelle 2. Die stärksten „roten" Argonlinien.

Wellenlänge (in Å)	Anregungsspannung (in Volt) berechnet	Wellenlänge (in Å)	Anregungsspannung (in Volt) berechnet
1066,72	11,57	842,79	14,65
1048,28	11,78	834,98	14,79
894,31	13,80	834,42	14,80
879,97	14,03	826,34	14,94
876,10	14,09	825,36	14,96
869,75	14,20	820,12	15,05
866,84	14,24	816,27	15,12

Aus den Wellenlängen der beiden Resonanzlinien und den Wellenzahldifferenzen der $1s_5$-, $1s_4$-, $1s_3$- und $1s_2$-Niveaus berechnet man als Anregungsspannung dieser 1 *s*-Niveaus bzw. 11,49, 11,57, 11,67 und 11,78 Volt, also in vorzüglicher Übereinstimmung mit der von G. Hertz und R. K. Kloppers[3]) gefundenen ersten Anregungsspannung von 11,5 Volt.

Die zweite von Hertz und Kloppers bestimmte Anregungsspannung von 13,0 Volt stimmt mit den aus den Wellenlängen der Resonanzlinien und denen der $1s-2p$-Linien berechneten Werten der Anregungsspannungen von 12,85 bis 13,42 Volt der $2p$-Niveaus überein.

[1]) Th. Lyman und F. A. Saunders, Nature **116**, 358, 1925.
[2]) G. Hertz und J. H. Abbink, Die Naturw. **14**, 648, 1926.
[3]) G. Hertz und R. K. Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

Aus der Anwesenheit der Liniengruppe 894,31 bis 866,84 Å kann man schließen, daß noch eine Gruppe von d- und s-Termen zwischen den $2p$- und $3p$-Niveaus liegen muß. Die berechneten Anregungsspannungen dieser Linien stimmen mit dem dritten von Hertz und Kloppers gegebenen Wert von 13,9 Volt überein. Die Übergänge zwischen diesen d-(s-)Termen und den $2p$-Termen müssen mit einer Liniengruppe im Ultraroten korrespondieren, die noch nicht bekannt ist. Wir haben versucht, diese Linien mittels sensibilisierter Platten photographisch aufzunehmen. Dies ist aber nicht gelungen, weil die Linien zu weit im Ultraroten liegen.

Die Anregungsspannungen der $1s-3p$-Linien (eine starke Liniengruppe im Violetten von 4702 bis etwa 3947 Å) liegen zwischen 14,40 und 14,67 Volt. Wie uns Herr G. Hertz persönlich mitteilte, hat er bereits früher bemerkt, daß die genannten violetten Argonlinien in einer Hertzschen Anregungsröhre erst bei Anregungsspannungen bemerkbar wurden, welche größer waren als 13,9 Volt. Wir sehen jetzt, daß dies mit unseren Resultaten vollkommen übereinstimmt. Die Anregungsspannung 13,9 Volt gilt nicht für die Anregung der $3p$-Niveaus, sondern für tiefer liegende d- und s-Niveaus.

Anschließend an die Vorarbeiten von Rydberg[1]), Paulson[2]), Meggers[3]) und an Absorptionsversuche durch angeregtes Argon[4]) ist K. W. Meissner[5]) eine weitgehende Analyse des komplizierten „roten" Argonspektrums gelungen.

Da man die Wellenlängen der Resonanzlinien und die Wellenzahldifferenzen der $1s_5$-, $1s_4$-, $1s_3$- und $1s_2$-Niveaus kennt, kann man mit Hilfe dieser Daten und der Resultate der Analyse des Spektrums von Meissner die Wellenlängen der Linien berechnen, welche im äußersten Ultraviolett zu erwarten sind. In der Tabelle 3 findet man in der ersten Spalte die nach dieser Analyse zu erwartenden Linien. Herr Meissner war so freundlich, uns diese Daten durch Zusendung der Korrektur seiner Arbeit in der Zeitschrift für Physik „Die Serien des Argonspektrums II." mitzuteilen[6]).

---

[1]) J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 338, 1897.
[2]) E. Paulson, Phys. ZS. **15**, 831, 1914.
[3]) W. F. Meggers, Phys. Rev. **18**, 160, 1921.
[4]) K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 687, 1925.
[5]) Derselbe, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926.
[6]) Derselbe, ebenda **40**, 839, 1927.

Wie man sieht, stimmen die Wellenlängen der beobachteten Linien innerhalb der Meßgenauigkeit (0,1 Å) mit denen der zu erwartenden Linien überein.

Wie wir bereits bemerkten, ist uns seit dem Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften eine Arbeit von F. A. Saunders in den Proc. Nat. Acad. Amer. zugänglich geworden, in welcher

Tabelle 3. Zu erwartende und gefundene „rote“ Argonlinien.

Wellenlänge (in Å) der nach d. Meissnerschen Analyse des Spektrums im äußersten Ultraviolett zu erwartenden Linien	Wellenlänge (in Å) der gefundenen Linien	Kombination
	1066,72	$1\,p_0 - 1\,s_4$
	1048,28	$1\,p_0 - 1\,s_2$
	894,31	$1\,p_0 - 3\,d_5$
	879,97	$1\,p_0 - 2\,s_4$
	876,10	$1\,p_0 - 3\,d_2$
	869,75	$1\,p_0 - 2\,s_2$
	866,84	$1\,p_0 - 3\,s_1'$
842,86	842,79	$1\,p_0 - 4\,d_5$
835,05	834,98	$1\,p_0 - 3\,s_4$
834,44	834,42	$1\,p_0 - 4\,d_2$
829,23	829,13 [1]	$1\,p_0 - 4\,s_1''$
826,42	826,34	$1\,p_0 - 4\,s_1'$
825,40	825,36	$1\,p_0 - 3\,s_2$
820,17	820,12	$1\,p_0 - 5\,d_5$
816,28	816,27	$1\,p_0 - 5\,d_2$
809,98	809,95	$1\,p_0 - 6\,d_5$
	808,82 [2]	
807,75	807,65	$1\,p_0 - 5\,s_1'$
807,27	807,23 [1]	$1\,p_0 - \begin{cases} 5\,s_4 \\ 4\,s_2 \end{cases}$
806,92	806,86 [1]	$1\,p_0 - 6\,d_4$
	806,46	
	803,80 [2]	
	802,95 [2]	
	801,33	
	797,63	

auch eine Liste mit 19 Linien veröffentlicht wurde, die zum Argon gehören sollten. Wir geben hier die von Saunders mitgeteilten Linien in der Tabelle 4.

[1]) Diese Linien waren nur äußerst schwach auf einer Aufnahme (Nr. 16 der Tabelle 1) zu sehen.

[2]) Es ist nicht ganz sicher, daß diese Linien zu Argon gehören.

Wenn man diese Tabelle 4 mit Tabelle 1 vergleicht, sieht man, daß sie bezüglich des „roten" Argonspektrums nur die Resonanzlinien gemeinsam haben. Wie man bei der Diskussion des „blauen" Spektrums sehen wird, sind die Linien 932,09, 919,80, 887,43, 883,20, 875,54 und 871,10 Å der Saundersschen Tabelle dem „blauen" und nicht dem „roten" Spektrum zuzuschreiben. Die übrigen Linien kamen auf unseren Aufnahmen nicht vor oder konnten mit Hilfe der Wasserstoffvergleichsspektren dem Wasserstoff zugeschrieben werden.

Tabelle 4. Die „roten" Argonlinien nach F. A. Saunders.

Wellenlänge (in Å)	Intensität	Wellenlänge (in Å)	Intensität
1066,70	9	908,48	1 — ?
1048,26	10	900,18	1 — ?
946,95	2	887,43	2
941,39	2	883,20	1 +
932,09	4	875,54	1
931,43	1 — ?	871,10	1
920,43	1 — ?	863,64	1
919,80	5	850,64	1 —
919,17	1 — ?	848,71	1
918,70	1 + ?		

Herr Saunders hatte die Güte, uns einige Reproduktionen seiner Aufnahmen des Argonspektrums im äußersten Ultraviolett zu senden. Die von uns gegebenen Linien des „roten" Spektrums kommen auch auf diesen Aufnahmen vor, und die von Saunders gemessenen Wellenlängen stimmen sehr gut mit den unseren überein. Saunders meinte aber, diese Linien nicht dem Bogenspektrum des Argons zuschreiben zu können, weil sie in einem Gemisch von Neon mit wenig Argon relativ zu den Resonanzlinien viel stärker waren als im reinen Argon. Wir glauben, daß diese Änderung der Energieverteilung größtenteils der Anwesenheit der metastabilen Zustände der Neonatome zuzuschreiben ist. Auch in einem Gemisch von Helium mit wenig Neon treten die Neonlinien, welche mit Übergängen aus höheren Niveaus korrespondieren, relativ stärker auf als in reinem Neon.

B. Das „blaue" Argonspektrum. Außer dem bereits diskutierten „roten" Argonspektrum haben wir im untersuchten Gebiet verschiedene Linien des „blauen" Spektrums gefunden. Die Wellenlängen der betreffenden Linien sind in der zweiten Spalte der Tabelle 1 (1 a und 1 b) hingeschrieben. Hiervon besprechen wir erst die zwei Linien 932,06 und 919,79 Å. Wie man aus der Tabelle 1 sieht, treten sie bereits in

der Säulen-Entladung auf, aber relativ schwach im Vergleich mit den Resonanzlinien des Atomspektrums und um so schwächer, je größer der Argondruck in der Entladungsröhre ist. In einer Glimmlichtentladung treten sie relativ viel stärker auf, wie die Tabelle 1 deutlich angibt. Diese beiden Linien sind von F. A. Saunders[1]) als Kombinationen zwischen zwei $2p$-Niveaus und dem Grundniveau ($1p$-Niveau) interpretiert, also als Übergänge, bei denen nicht nur die k-, sondern auch die j-Auswahlregel durchbrochen sein sollte. Saunders meint, analoge Liniengruppen im Neon gefunden zu haben. Aus unserer Tabelle 1 geht aber deutlich hervor, daß die beiden Linien 932,06 und 919,79 Å nicht zum „roten“ Spektrum gehören. Am deutlichsten sieht man das, wenn man eine Aufnahme mit kondensierter Entladung mit einer Säulenaufnahme vergleicht (siehe z. B. die Platten 33 und 36). Man sieht, daß diese Linien bei kondensierter Entladung, wo fast ausschließlich das „blaue“ Spektrum auftritt, sehr stark sind[2]).

Die Wellenzahldifferenz der genannten Linien 932,06 und 919,79 Å ist nach unseren Messungen gleich $\Delta\nu = 1431\,\mathrm{cm}^{-1}$, nach den Saundersschen Daten $1433\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nun ist die von Meissner[3]) gefundene Differenz der Seriengrenzen des Argonspektrums $1423{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Dublett 932,06 und 919,79 Å das Grunddublett des Argonions ist. Unsere Messungen gaben aber systematisch für die Wellenzahldifferenz dieser beiden Linien einen etwas größeren Wert als $1423{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$, nämlich $1431\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Mittelwert aus vielen Messungen an verschiedenen Platten).

Weiter findet man im Glimmlicht im Wellenlängengebiet der „roten“ Linien 894,31 bis 866,84 Å eine Gruppe Linien des „blauen“ Spektrums (887,45, 883,22, 879,62, 878,78, 875,56 und 871,11 Å). Daß diese Linien nicht dem „roten“ Argonspektrum angehörten, bemerkten wir sofort an den ersten Glimmlichtaufnahmen. Die Form der „roten“ Linien war ganz anders als die der „blauen“, z. B. waren die ersten oben stark und unten schwächer, während die letzteren umgekehrt unten stark und oben schwach waren. Aus der Tabelle 1 sieht man deutlich, daß es möglich war, in diesem Wellenlängengebiet mit Hilfe kondensierter Entladungen nur die „blauen“ Linien zu bekommen (siehe Platten 29 bis 36, 44 und 45).

---

[1]) F. A. Saunders, l. c.

[2]) F. A. Saunders gibt auch noch eine Linie 941,39 Å, welche aber auf unseren Aufnahmen nicht zu finden ist.

[3]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **39**. 176, 1926.

Da das Ar^+-Spektrum dem Bogenspektrum der Halogene analog sein soll, kann man nach der Theorie von Hund[1]) außerhalb des Grundterms ^2P noch $^2P'$-, ^4P-, ^2D-, ^2P- und ^2S-Terme als „tiefe" Terme erwarten. Die Wellenzahlen der Linien der Gruppe 887,45 bis 871,11 Å zeigen nicht die für den Grundterm des Argonions charakteristische Wellenzahldifferenz. Die Linien sind wahrscheinlich Kombinationen mit einem oder mehreren der obengenannten „tiefen" Terme. Bevor man aber etwas Genaueres darüber sagen kann, braucht man die jetzt noch ganz fehlende Analyse des sichtbaren Ar^+-Spektrums.

Auf einigen Aufnahmen fanden wir noch die Linien 850,71, 843,75 und 840,01 Å. Wir sind nicht ganz sicher, ob diese Linien zu Argon gehören; es war uns aber auch nicht möglich, sie mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen als Linien einer Verunreinigung zu identifizieren.

Wenn man die Tabellen 1 a mit 1 b vergleicht, sieht man sehr deutlich, daß sowohl in einem Gemisch von Ne mit nur wenig Ar als auch in einem Gemisch von He mit wenig Ar verschiedene Liniengruppen auftreten, welche auf den Platten 1 bis 33 und 36 in reinem Argon nicht gefunden wurden, nämlich die Gruppen 769,12 bis 718,05 Å und 679,37 bis 661,84 Å. Es wunderte uns erst sehr, daß wir diese Linien nur in einem Gemisch von Neon oder Helium und Argon erhalten konnten und in reinem Argon diese Gruppen selbst mit einer kondensierten Entladung (z. B. Platte 32) nicht fanden. Wir meinten deshalb erst, daß wir es mit eigentümlichen Liniengruppen zu tun hatten, welche nur bei Zusammenstößen von metastabilen Neon- (bzw. Helium-) Atomen mit metastabilen Argonatomen (oder mit Argonionen) auftraten.

Die Sache ist aber viel einfacher. Die Strahlung der Linien 769,12 bis 718,05 Å und 679,37 bis 661,84 Å des „blauen" Spektrums liegt im kontinuierlichen Absorptionsgebiet der normalen Argonatome. Obwohl wir Glimmlichtaufnahmen bei sehr verschiedenen Drucken gemacht haben, war bei unseren Aufnahmen 1 bis 33 und 36 der Druck des Argons noch zu groß, so daß die Strahlung des „blauen" Spektrums mit Wellenlängen kleiner als etwa 780 Å (die Grenze des „roten" Spektrums) durch die normalen Argonatome im Spektrographen absorbiert wurde[2]). Im Glimmlicht konnten wir den Druck nicht kleiner als 0,65 mm machen, da wir sonst mit der benutzten 2000-Volt-Spannung keinen Durchschlag erzielen konnten.

---

[1]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

[2]) Herrn Prof. Ehrenfest sind wir für eine Bemerkung im Laufe dieser Untersuchungen dankbar.

Bei Benutzung der kondensierten Entladung (Spannungen bis 35000 Volt) war es aber möglich, viel niedrigere Drucke zu wählen, und tatsächlich fanden wir auf zwei Aufnahmen (Nr. 34 und 35 der Tabelle 1) bei dieser Entladungsform und bei einem Druck von 0,2 bzw. 0,12 mm im Entladungsraum (0,008 bzw. 0,005 mm an der Seite des niedrigen Drucks des Spektrographen) auch in reinem Argon die genannten Liniengruppen (769,12 bis 718,05 Å und 679,37 bis 661,84 Å).

Es ist jetzt auch klar, weshalb wir diese Gruppen im Glimmlicht nur in einem Gemisch von Neon oder Helium mit einem Zusatz von einigen Prozent Argon fanden. Der Partialdruck des Argons war in diesem Falle so klein, daß noch nicht alle Strahlung der genannten Linien absorbiert wurde.

Merkwürdig in dieser Hinsicht ist auch, daß wir bei einer Aufnahme (Nr. 50 der Tabelle 1) in einem Gemisch von reinem Helium (also ohne Ne) mit 2 Proz. Argon wieder eine Gruppe von Linien, noch kurzwelliger als die obengenannten, fanden, welche zuvor in einem Gemisch Neon-Argon oder Helium-Argon (hierbei war das Helium nicht ganz neonfrei) nicht gefunden wurde, wahrscheinlich, weil sie im kontinuierlichen Absorptionsgebiet der normalen Neonatome liegt. Die Wellenlängen dieser Linien (die nicht in Tabelle 1 aufgenommen sind) sind 576,68, 573,29, 571,89, 560,13, 556,70, 547,29, 543,13, 536,94, 524,59, 522,63 und 519,20 Å; wir sind aber nicht ganz sicher, ob sie alle zum „blauen“ Argonspektrum gehören.

Auch im Wellenlängengebiet von 1100 bis 1800 Å haben wir mehrere Aufnahmen mit den verschiedenen Entladungsformen gemacht. Lyman gibt in seinem Buche „The spectroscopy of the extreme Ultraviolet“ auf S. 115 einige Linien des „blauen“ Argonspektrums in diesem Wellenlängenbereich an. Die meisten von ihm mitgeteilten Linien kamen auf unseren Aufnahmen nicht vor. Nur die Gruppe 1669,7, 1673,5 und 1675,6 Å war auf einer unserer Aufnahmen (mittels einer kondensierten Entladung) deutlich vorhanden. Wir glauben aber nicht, daß sie Argon zugeordnet werden muß.

Zusammenhang mit den mittels Elektronenstoßversuchen gefundenen Anregungsspannungen des „blauen“ Argonspektrums. Als Anregungsspannungen der beiden Linien 932,06 und 919,79 Å berechnet man 13,24 bzw. 13,40 Volt.

Aus den Termwerten des „roten“ Spektrums ergibt sich nach Meissner als Ionisationsspannung des Argons 15,69 Volt. Wenn die Linien 932,06 und 919,79 Å also zum Argonionspektrum gehören, sind

sie in einem Elementarakt aus dem Grundzustand des Argonatoms mit einer Elektronengeschwindigkeit von 15,69 + 13,40 = 29,09 Volt anzuregen. Diese Anregungsspannung kommt in der Literatur nicht vor, wahrscheinlich, weil die korrespondierende Strahlung weit im äußersten Ultraviolett liegt und keine sichtbare Strahlung mit dieser Anregungsspannung korrespondiert.

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, zeigen die Wellenzahlen der Linien 887,45 bis 871,11 Å nicht die charakteristische Differenz von etwa 1423 cm^{-1} (die Wellenzahldifferenz der Seriengrenzen des Atoms). Wohl findet man wieder die Differenz von etwa 1431 cm^{-1} zwischen den Wellenzahlen einiger Linien der Gruppe 769,12 bis 718,05 Å. Diese Linien korrespondieren deshalb wahrscheinlich auch mit Kombinationen mit dem zweifachen Grundniveau des Argonions. Als ihre Anregungsspannung aus dem Grundzustand des Ions würde sich 17,1 Volt, und 15,69 + 17,1 = 32,79 Volt aus dem Grundzustand des Argonatoms ergeben.

F. L. Mohler[1]) findet als kritische Potentiale (hinter den Werten der Spannungen geben wir Mohlers Interpretation dieser Potentiale):

a) 32,2 ± 0,2 Volt (Anregungsspannung Funklinien).
b) 34,8 ± 0,5 Volt (Ionisierungsspannung Ar^{++}).
c) 39,6 ± 0,5 Volt (Arbeit zur Abtrennung eines 3_1-Elektrons).

Untersuchungen von Déjardin[2]) gaben als kritische Spannung 34,8 ± 0,5 Volt, während G. Holst und E. Oosterhuis[3]) mitgeteilt haben, daß G. Hertz in einem Argonniederspannungsbogen das „blaue" Spektrum schon bei einer Spannung von etwa 16 Volt auf dem Bogen fand (durch Messung der Scheitelspannung an der Röhre wurde festgestellt, daß keine Schwingungen auftraten)[4]) (siehe auch Horton und Davies[5])).

Von diesen Spannungen stimmt die erste von Mohler gegebene am besten mit dem von uns aus dem Spektrum gefundenen Werte von 32,8 Volt überein.

---

[1]) F. L. Mohler, Science **63**, 405, 1926.
[2]) G. Déjardin, Ann. d. phys. **10** (2), 241—327, 1924.
[3]) G. Holst und E. Oosterhuis, Physica **4**, 42, 1924.
[4]) F. M. Penning beobachtete in einem Argonniederspannungsbogen mit spiralförmiger Kathode das „blaue" Spektrum innerhalb der Spirale bereits von 5,8 Volt auf dem Bogen an.
[5]) F. Horton und A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 131, 1922.

Tabelle 5. Die „blauen“ Argonlinien.

Wellenlänge (in Å)	Wellenzahl (in cm^{-1})	Wellenzahldifferenz (in cm^{-1})
932,06	107 289	
		1431
919,79	108 720	
887,45	112 682	
		540
		1003
883,22	113 222	1112
		463
879,62	113 685	
		109
878,78	113 794	
		419
875,56	114 213	1002
		583
		1111
871,11	114 796	
769,12	130 019	
		5074
740,23	135 093	
		1723
730,91	136 816	
		1014
		1430
725,53	137 830	
		416
723,35	138 246	
		1020
		1436
718,05	139 266	
679,37	147 195	
		343
677,79 [1])	147 538	
		351
676,18 [1])	147 889	
		746
672,79 [1])	148 635	
		217
671,81	148 852	
		195
670,93	149 047	
		1110
665,97	150 157	
		332
664,50	150 489	
		605
661,84	151 094	
576,68	173 406	
		1026
573,29	174 432	
		427
571,89	174 859	
		3671
560,13	178 530	
		1100
556,70	179 630	
		3088
547,29	182 718	
		1400
543,13	184 118	
		2123
536,94	186 241	
		4384
524,59	190 625	
		715
522,63	191 340	
		1264
519,20	192 604	

[1]) Diese Linien sind in der Tabelle 1 nicht angegeben und kommen nur schwach auf der Platte 50 vor; es ist nicht sicher, daß sie zu Argon gehören.

Weiter folgt aus unserer Arbeit genügend deutlich, daß die zweite von Mohler gefundene Spannung nicht die Ionisierungsspannung des Ar^{++} sein kann; wahrscheinlich gibt sie die nächst höhere Anregungsspannung des Ar^{+}-Spektrums (mit dieser Spannung korrespondieren keine Linien, welche mit dem Grundniveau des Ar^{+} kombinieren).

Barton[1]) erhielt unter Benutzung der Methode von Smyth durch e/m-Bestimmung der Ionen als Ionisationsspannung des Ar^{++} $45{,}3 \pm 1{,}5$ Volt.

Auf weitere Spekulationen über mögliche Interpretationen der gefundenen kritischen Potentiale und Linien wollen wir nicht eingehen. Nur weitere Untersuchungen, insbesondere eine eingehende Analyse des sichtbaren „blauen“ Argonspektrums, können hier entscheiden.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laborator. der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Januar 1927.

---

[1]) H. A. Barton, Phys. Rev. **25**, 469, 1925.

Messungen über die Potentialdifferenz zwischen den positiven Schichten in Argon und Neon.

Von **F. M. Penning** in Eindhoven (Holland).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1927.)

Die Potentialdifferenz zwischen den stehenden positiven Schichten in Argon und Neon zeigte sich nahezu unabhängig von Druck und Stromstärke. Für Argon wurde gefunden 11,9 Volt, etwa gleich der Anregungsspannung der 1 *s*-Zustände, für Neon 18,5 Volt, etwa gleich der Anregungsspannung der 2 *p*-Zustände. Diese Resultate werden diskutiert. — Für die Potentialdifferenz zwischen den laufenden Schichten in Argon wurden Werte gefunden, die starke Abhängigkeit von der Stromstärke (7 Volt bei 0,05 Amp.; 3 Volt bei 0,4 Amp.) zeigten. An Neon, Krypton und Xenon wurden noch einige vorläufige Messungen ausgeführt.

§ 1. Stehende Schichten[1]). In reinen Edelgasen sind diese nur in einem geringen Gebiet von Druck und Stromstärke zu verwirklichen[2]), so daß man bisweilen die Meinung vertreten findet, daß sie in reinen Edelgasen überhaupt nicht auftreten können. Bei richtiger Wahl von Gasdruck usw. tritt aber diese geschichtete Entladung ebenfalls in Gasen

Fig. 1.

auf, welche durch eine lang fortgesetzte Glimmentladung von den letzten Spuren unedler Gasen gereinigt sind.

Fig. 1 ist die photographische Aufnahme einer solchen Entladung in Neon. Die Röhre war von dem anschließend beschriebenen Typus (Druck 1,64 mm Ne; Stromstärke 0,1 mA). Der Abstand Kathode–Anode war 24 cm.

Argon. Die Messungen über Argon wurden in einer Röhre mit einer Glühkathode (Ba O) ausgeführt. Die Glühkathode befand sich dabei in einem Ballon, an den angeschlossen eine Glasröhre von 3 cm Durchmesser die Säulenentladung führte. Vor der Säule war eine Kupferplatte mit einer Kreisöffnung von etwa 0,5 cm angebracht. Die Anode war eine kreisförmige Kupferplatte, welche die Röhre nahezu ausfüllte und elektromagnetisch verschoben werden konnte.

---

[1]) In dieser Arbeit wird nur von den Schichten einer kontinuierlichen Entladung die Rede sein. Über die stehenden Schichten bei einer intermittierenden Entladung siehe F. M. Penning, Phys. ZS. **27**, 187, 1926.

[2]) Auf das Bestehen dieser Schichten wurde ich von Dr. Holst aufmerksam gemacht; vgl. G. Holst und E. Oosterhuis, Physica **1**, 78, 1921.

Die Methode der Messung war folgende. Man stellt die Anode nacheinander auf den Kopf der m-ten und der n-ten Schicht ein und mißt für beide Einstellungen (bei gleichem Strom) die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode[1]). Findet man dafür bzw. V_m und V_n, so ist, da die Umstände an der Kathode sich nicht ändern, die mittlere Potentialdifferenz pro Schicht

$$\frac{V_n - V_m}{n - m}.$$

Um den Einfluß der Kathode auszuschalten, wurden die Messungen erst bei der zweiten oder dritten Schicht (von der Kathodenseite) angefangen; von dieser ab zeigte sich die Potentialdifferenz pro Schicht nahezu konstant. Für jeden Wert von Druck und Stromstärke wurde meistens eine Anzahl unabhängiger Messungen ausgeführt und das Mittel davon genommen. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in Fig. 2 für Argon wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Potentialdifferenz pro Schicht (V_s) ungefähr 11,9 Volt ist, nahezu unabhängig von Druck und Stromstärke. Dieser Wert stimmt ziemlich genau mit der Anregungsspannung der 1 s-Zustände [11,5 — 11,8 Volt][2]) überein.

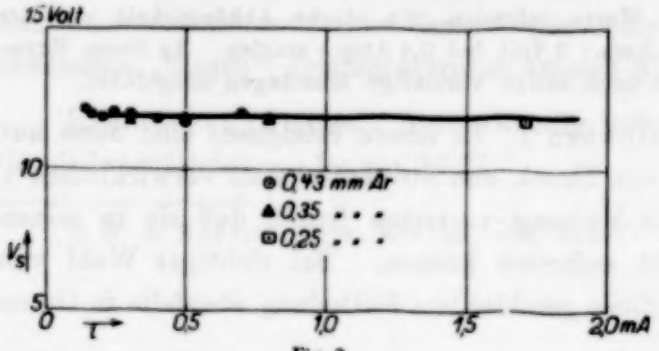


Fig. 2.

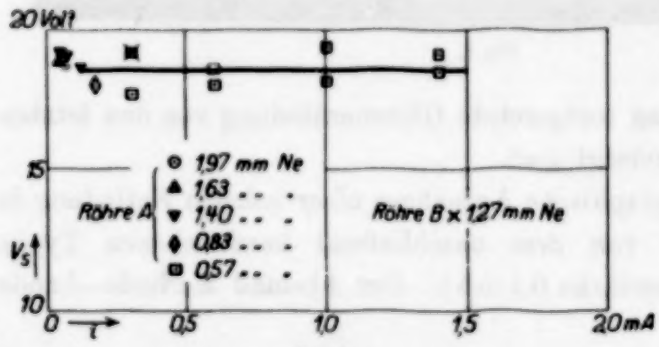


Fig. 3.

[1]) Die Stromstärken durch die Röhre waren so gering, daß die Röhrenspannung nicht durch Parallelschalten eines Gleichstromvoltmeters gemessen werden konnte. Darum wurde ein großer Widerstand (einige Zehntel MΩ) vor die Röhre geschaltet und die Potentialdifferenz auf Röhre und Widerstand zusammen bestimmt (V'). Da der Strom durch den Widerstand derselbe bleibt, ist $V_n - V_m = V'_n - V'_m$.

[2]) Berechnet aus den optischen Daten, siehe G. Hertz und J. H. Abbink, Naturwiss. **14**, 648, 1926; H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, Naturwiss. **14**, 755, 1926.

Neon[1]. In Neon wurde die Säule in einer Röhre vom gleichen Durchmesser studiert, die Glühkathode war jedoch nicht in einem Ballon, sondern in der Röhre selbst angebracht (Röhre A). Einige Reihen wurden auch mit einer anderen Röhre (B) gemessen, in welcher kein Glühfaden als Kathode angewandt wurde, sondern eine ebene Kupferplatte inmitten eines Ballons. In diesem Falle hatte man also eine Glimmentladung, die Totalspannung an der Röhre war entsprechend größer. Die Resultate, in Fig. 3 eingetragen, sind nicht so regelmäßig wie bei Argon. Auch hier ist jedoch die Abhängigkeit von Druck und Stromstärke sehr gering. Der Mittelwert von V_s ist etwa 18,5 Volt, was mit der Anregungsspannung der $2p$-Zustände [18,3—18,9 Volt][2]) übereinstimmt.

Diskussion. In der positiven Säule wird sich eine derartige Feldverteilung einstellen, daß genügend positive Ionen gebildet werden, um die Raumladung der Elektronen zu kompensieren. Offenbar ist das bei den betrachteten Entladungen in Argon der Fall, wenn die Elektronen auf ihrem Wege zur Anode jedesmal, nachdem sie etwa 11,9 Volt durchlaufen haben, ihre vorangehende Bewegung wiederholen. Man kann sich das durch die Annahme erklären, daß die Elektronen nach dem Durchlaufen dieser Spannung zum größten Teil die $1s$-Zustände anregen und dadurch wieder ihre Geschwindigkeit verlieren. Darauf wiederholt sich dann derselbe Vorgang. Das (übrigens schwache) Licht der Schichten kann man den Anregungen von metastabilen Atomen zuschreiben; ein Teil dieser metastabilen Atome wird auch ionisiert werden und dadurch die notwendigen positiven Ionen liefern. Dies Verhalten von Argon ist im Einklang mit dem von Quecksilber; nach Compton, Turner und McCurdy[3]) ist nämlich bei einer geschichteten Quecksilbersäule V_s gleich etwa 5 Volt, was mit der ersten Anregungsspannung übereinstimmt[4]).

Für Neon kann man, nach den oben gefundenen Resultaten, derselben Anschauung folgen, wenn man nur statt der $1s$-Zustände die $2p$-Zustände einführt. Die metastabilen Atome entstehen dann durch Zurückfallen von den $2p$-Zuständen in die $1s_3$- und $1s_5$-Zustände. Daß hier die $2p$-Zustände diese Rolle spielen, steht im Einklang mit den Messungen

[1]) Das Neon enthielt einige Prozente Helium.

[2]) Berechnet aus den optischen Daten, siehe G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925.

[3]) K. T. Compton, L. A. Turner und W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924. Vgl. W. H. McCurdy, Phil. Mag. **48**, 898, 1925.

[4]) Bei viel geringeren Stromstärken (10^{-6} bis 10^{-7} A) wurde von Grotrian in Quecksilberdampf ebenfalls eine geschichtete Entladung gefunden mit einem V_s von 4,9 Volt (ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921).

von Dorgelo über die Energieverteilung des Lichtes der Neonsäule[1]), wobei sich zeigte, daß durch Elektronenstöße nahezu ausschließlich 2 p-Zustände angeregt wurden. Weiter kann man diese Auffassung in Zusammenhang bringen mit Messungen über die Anodenerwärmung in Neon[2]). Für den Fall, daß dabei an der Anode eine rote Lichtkugel auftrat (der Anfang der positiven Säule), wurden für den Anodenfall über ein großes Druckgebiet Werte gefunden von 18 bis 20 Volt.

Aus dem oben Gesagten geht eine merkwürdige Differenz zwischen Argon und Neon hervor. Schon vor einigen Jahren wurde darauf von Holst und Oosterhuis[3]) aufmerksam gemacht, welche in anderen Entladungsröhren die Anregung durch Elektronenstoß studierten. Von G. Hertz[4]) ist dann später, im Zusammenhang mit seiner Untersuchung über die freie Weglänge der Elektronen in Argon und Neon, darauf hingewiesen, daß in Argon die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der 1 s-Zustände besonders günstig ist, weil bei der damit übereinstimmenden Elektronengeschwindigkeit die freie Weglänge einen Minimumwert hat. Man kann über das Verhältnis der Stoßzahlen bei Argon und Neon einigermaßen urteilen, wenn man die Potentialdifferenz pro freie Weglänge berechnet. Dafür findet man bei Neon für alle gemessenen Punkte Werte zwischen 0,29 und 0,59 Volt, bei Argon Werte zwischen 0,04 und 0,13 Volt, und so wird es verständlich, daß für die Anregungen der tieferen Energiezustände die Umstände bei Argon günstiger liegen als bei Neon.

§ 2. Laufende Schichten. Bei höheren Werten von Druck und Stromstärke treten in Edelgasen die laufenden Schichten auf. Auch dabei wurde versucht, die Potentialdiffenz V_s zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schichten zu bestimmen.

Argon. Für Argon wurden diese Messungen nach ungefähr derselben Methode ausgeführt, die in § 1 beschrieben wurde. Die Schichten wurden als schräge Streifen in einem rotierenden Spiegel wahrgenommen, dessen Achse parallel zur Entladungsröhre lief. Um diese Röhre (in Ebenen senkrecht zur Röhrenachse) waren zwei verschiebbare Fäden gewickelt, welche als schwarze Linien im Streifenfeld wahrgenommen wurden.

---

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

[2]) F. M. Penning, ebenda, S. 217, 1925.

[3]) G. Holst und E. Oosterhuis, Physica **1**, 78, 1921. Spätere Messungen haben es wohl wahrscheinlich gemacht, daß die Knicke in den Kurven für Neon bei etwa 20 Volt der Anregung der 2 p-Zustände zugeschrieben werden müssen.

[4]) G. Hertz, Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922; Physica **2**, 87, 1922.

Diese Fäden wurden nun in der Weise eingestellt, daß sich eine ganze Zahl von Schichten zwischen ihnen befand. Weiter wurde dann durch Verschiebung der Anode gemessen, wie groß die Potentialdifferenz zwischen den Punkten war, an denen sich die Fäden befanden. Diese Messungen wurden mit einer Röhre C mit Glühkathode (Ba O) ausgeführt, ungefähr gleich der im Anfang von § 1 beschriebenen (Druck 10,4 mm). Die Resultate sind in Fig. 4 eingetragen, worin ebenfalls noch einige Punkte aufgenommen sind, welche sich auf eine andere Röhre D von etwas größerem Durchmesser beziehen, bei der der Ballon einen Glühfaden (W) enthielt (Druck in dieser Röhre 4,4 mm). Um einigermaßen vergleichbare Resultate zu bekommen, sind die Ströme für diese letzteren Punkte mit dem Verhältnis der Röhrenquerschnitte von C und D multipliziert. Es zeigt sich, daß bei diesen laufenden Schichten V_s stark von der Stromstärke abhängig ist und weiter einen viel geringeren Wert hat als bei den stehenden Schichten. Von dem Mechanismus der laufenden Schichten ist noch zu wenig bekannt, um eine Erklärung dieser Differenzen geben zu können.

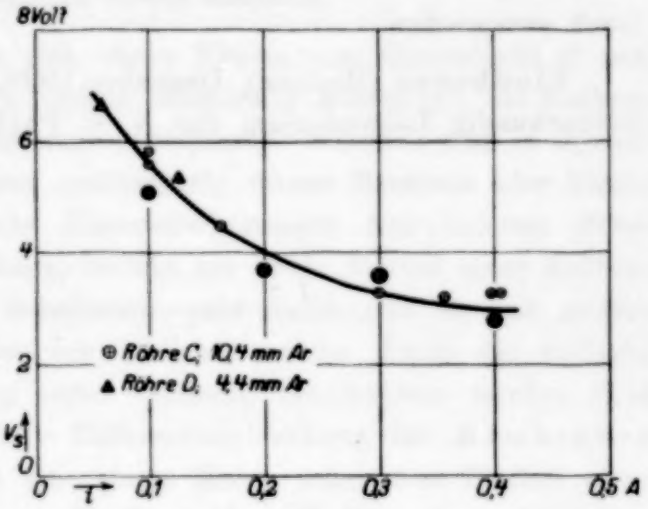


Fig. 4.

Andere Edelgase. Mit derselben Röhre wurde versucht, auch für Neon die Messungen auszuführen, aber das wollte nicht gelingen, weil die Schichten in Neon zu unregelmäßig waren. In einer engeren Röhre von 6 mm Durchmesser (mit kalter Kathode) wurde nach einer rohen Messung für V_s etwa 25 Volt gefunden[1]) und ungefähr derselbe Wert wurde auch aus einer Bestimmung auf stroboskopischem Wege erhalten. Dabei wurde die Säule durch eine rotierende Scheibe mit schmalem Spalt betrachtet; die Scheibe wurde nun mit so großen Geschwindigkeiten gedreht, daß die Schichten still zu stehen schienen. Der Schichtabstand konnte sodann bestimmt werden und V_s ergab sich aus der (ungefähr bekannten)

[1]) Bei einer gleichgestalteten Röhre mit Argonfüllung (Druck etwa 6 mm) wurde für V_s 4,1 Volt gefunden; wenn man wieder die Stromdichte berücksichtigt, ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit den Werten von Fig. 4.

Potentialdifferenz pro Längeneinheit der Säule. Bei dieser Methode ist es notwendig, daß der Spalt im Moment, in dem er die Röhre passiert, dieser parallel ist; sonst hat die Drehrichtung der Scheibe Einfluß auf das Resultat.

Obwohl die Stromdichte bei diesen Messungen in Neon geringer war als bei den meisten Messungen in Argon, muß man doch wohl schließen, daß unter gleichen Umständen auch hier die Werte für Neon beträchtlich größer sind als für Argon.

Einige vorläufige Messungen an Röhren von letzterem Typus mit Krypton und Xenon ergaben für V_s Werte von 3 bis 4 Volt.

Herrn J. C. Douze, welcher einen großen Teil dieser Messungen für mich ausgeführt hat, möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Eindhoven (Holland), Dezember 1926.
Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Erzwungene Schwingungen unter dem Einfluß angrenzender Lufträume.

Von G. Schwelkert in Charlottenburg.

(Eingegangen am 23. Januar 1927.)

Der Einfluß eines unbegrenzten Röhrenluftraumes, eines völlig abgeschlossenen, flachen Luftraumes und eines solchen mit feinen Öffnungen in dünner Wand auf die erzwungenen Schwingungen einer Kolbenmembran wird untersucht, und die Bedingungen für frequenz- und amplitudentreue Wiedergabe der erzwungenen Schwingungen werden diskutiert.

Wir betrachten eine in sich starre Fläche vom Querschnitt Q und der Masse M, die unter dem Einfluß elastischer Kräfte (C) als Kolbenmembran erzwungene Schwingungen vollführt. Während eine in irgendwelchen Punkten oder Kurven unterstützte dünne Membran oder Platte bekanntlich sehr mannigfache Eigenschwingungen komplizierter Form und Frequenzen vollführen kann, besteht der große Vorteil einer Kolbenmembran für klanggetreue Schallwiedergabe darin, daß sie mit großer Annäherung die Verhältnisse verwirklicht, welche durch die einfache lineare Differentialgleichung erster Ordnung beschrieben werden [und nicht durch die kompliziertere Differentialgleichung für Membranen (mit Randbedingungen)], da eine starre Masse unter dem Einfluß einer streng elastischen, masselosen Kraft steht und Dämpfung durch geschwindigkeitsproportionale Kräfte erleidet. In der Annäherung an diesen einfachen Idealfall eines Schwingungssystems liegt die wesentliche Bedeutung und Überlegenheit all jener Systeme für Schallwiedergabe, welche nicht eine gleichmäßige elastische, dünne Membran benutzen, die gebräuchlich in einer Randkurve eingespannt wird, sondern vielmehr eine derartige Membran in der Mitte durch Vorrichtungen belasten, welche die erregende Kraft auf die Membran übertragen sollen, mögen es nun gewöhnliche Glimmermembranen mit einem Eisenanker, oder aber mit dünnen Stäbchen, Hebelvorrichtungen, elektrodynamisch wirkenden Spulen und dergleichen belastete Membranen sein. In all diesen Fällen gibt die eingespannte Membran die elastische Kraft, welche auf starre, größere Massen wirkt.

1. Die oben beschriebene Kolbenmembran möge sich in einem Gasraum befinden, der auf einer Seite durch eine endlose Röhre vom

Querschnitt Q begrenzt sei. Wir untersuchen nun gaskinetisch die Einwirkung dieses unbegrenzten Luftraumes in der Röhre auf die Schwingungen der Kolbenmembran, die wir als reine Sinusschwingung von der Periode $T = \frac{1}{n}$ und der Kreisfrequenz $n' = 2\pi n$ voraussetzen können. Die Lage des Mittelpunktes der Membran im Gleichgewichtszustand sei der Nullpunkt des Koordinatensystems, dessen Abszissenachse x mit der Röhrenachse zusammenfalle. Dann ist die Verschiebung der Kolbenmembran in Abhängigkeit von der Zeit t gegeben durch die einfache Beziehung $x = A \cdot \sin n' t$. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Luftraum sei c. Ferner ist $\frac{dx}{dt} = v = A \cdot n' \cdot \cos n' t$ die Geschwindigkeit der Membranschwingung zur Zeit t. Die Verschiebung der Membran um den Betrag dx mit der Geschwindigkeit v bedingt im Röhrenluftraum eine Verdichtung $d\varrho$, die durch folgende einfache Überlegung gefunden wird. Während der Zeitdauer dt dieser Verschiebung pflanzt sich die durch sie veranlaßte Dichteänderung über die Strecke $c \cdot dt$ in der Röhre fort in Richtung der x-Achse. Die Gasmasse dm, welche vor der Verschiebung das Volumen $dV = Q \cdot c \cdot dt$ einnahm, füllt nach der Verschiebung noch den Raum $Q \cdot (c\,dt - dx)$. Mithin ist die Dichte jetzt

$$\varrho = \frac{dm}{Q(c\,dt - dx)} = \frac{dm}{dV} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{c} \cdot \frac{dx}{dt}} = \varrho_0 \cdot \frac{1}{1 - \frac{v}{c}},$$

wobei also $\varrho_0 = \frac{dm}{dV}$ die Dichte des Gases für $v = 0$ ist. Wir können demnach die Abhängigkeit der Gasdichte von den Membranschwingungen darstellen durch die Gleichung

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 - \frac{A \cdot n'}{c} \cdot \cos n' t}. \tag{1}$$

Das besagt, daß auch eine streng harmonische Schwingung einer Kolbenmembran nur angenähert harmonische Luftschwingungen hervorruft. Wenn jedoch der Wert von $\frac{A \cdot n'}{c}$ genügend klein gegen die Einheit ist, so läßt sich schreiben:

$$\varrho = \varrho_0 \left(1 + \frac{A \cdot n'}{c} \cos n' t\right), \quad \Delta\varrho = \varrho - \varrho_0 = \frac{A n'}{c} \cdot \varrho_0 \cos n' t.$$

Bei sehr großen Amplituden wird, zumal bei hohen Tönen, jede harmonische Schwingung einer Membran im angrenzenden Gasraum verzerrte Schwingungen erregen.

Wir beschränken uns auf die Betrachtung kleiner Amplituden, so daß das einfache Gesetz der Dichteänderung im röhrenförmigen Gasraum durch die Gleichung gegeben wird:

$$\Delta \varrho = \varrho_0 \cdot \frac{v}{c} \cdot \tag{2}$$

Die hierdurch bedingte Druckänderung wird bei isothermem Prozeß:

$$\Delta p = \frac{p_0}{\varrho_0} \Delta \varrho = p_0 \cdot \frac{v}{c} \cdot$$

Bei adiabatischem Vorgang ist statt dessen zu setzen:

$$\Delta p = \gamma \cdot p_0 \left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^{\gamma - 1} \cdot \frac{v}{c} \simeq \gamma \cdot p_0 \cdot \frac{v}{c}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} \cdot \tag{3}$$

2. Betrachten wir nun einen abgeschlossenen Luftraum an der Membran, so ergibt sich in einfacher Weise die Rückwirkung desselben auf die Membranschwingungen. Durch eine Verschiebung Δx der Kolbenmembran wird eine Verkleinerung des Volumens um den Betrag $\Delta V = Q . \Delta x$ und dadurch eine Änderung der Dichte auf den Wert

$$\varrho = \frac{m}{V - \Delta V} = \varrho_0 \cdot \frac{1}{1 - \frac{\Delta x}{d_0}};$$

da $\frac{V}{Q} = d_0$ sehr klein gegen die Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{n}$ ist, so läßt sich unter der Voraussetzung: Δx sehr klein gegen d_0, schreiben:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta x}{d_0}\right) = \varrho_0 \left(1 + \frac{A}{d_0} \sin n' t\right) \cdot \tag{4}$$

Die Amplitude A der Membranschwingungen muß also klein sein gegen die Höhe d_0 des abgeschlossenen Luftraumes. Für isotherme Prozesse ist dann

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{x}{d_0},$$

für adiabatische Prozesse hingegen

$$\Delta p = \gamma \cdot \frac{p_0}{d_0} \cdot x. \tag{5}$$

Ein vollständig abgeschlossener Gasraum, dessen Dicke d_0 sehr klein gegen die Wellenlänge, aber groß gegen die Amplitude der Membranschwingungen ist, bedingt also lediglich eine der Verschiebung der Membran proportionale Kraft (Δp) und dadurch eine Erhöhung der auf die schwingende Membranmasse wirkenden elastischen Kraft.

3. Nunmehr nehmen wir an, der eben betrachtete Hohlraum sei durch feine Öffnungen in einer dünnen Wand mit dem Außenraum verbunden. Der Durchmesser der Öffnungen sei von größerer oder höchstens gleicher Größenordnung wie die Dicke der Wandung, so daß die seitliche Begrenzung der Öffnungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Diffusionsvorgänge des Gases durch die Öffnungen ausübt. Der Querschnitt der Öffnung sei q. Würde diese Öffnung nicht vorhanden sein, so träfen in einem Zeitelement dt auf die Fläche q der Wandung Moleküle, deren Zahl (dn) nach den Betrachtungen der kinetischen Gastheorie gegeben ist durch den Ausdruck

$$dn = \frac{a}{2k} \cdot \frac{q}{V} \cdot N \cdot dt,$$

wo k die Abweichung des Gases vom idealen Gaszustand charakterisiert, a die mittlere Molekulargeschwindigkeitskomponente und N die Anzahl der Moleküle im Volumen V ist. Die Masse eines Moleküls sei μ, dann wird die durch die Öffnung q in der Zeit dt diffundierende Masse:

$$d\mu_1 = \mu . dn = \frac{a}{2k} \cdot q \cdot \varrho \cdot dt, \quad \frac{\mu . N}{V} = \varrho.$$

Beträgt die Dichte außerhalb des Hohlraumes ϱ_0, so diffundiert im gleichen Zeitelement dt die Masse

$$d\mu_2 = \frac{a}{2k} \cdot q \cdot \varrho_0 dt$$

in den Hohlraum hinein, wobei vorausgesetzt ist, daß a und k den gleichen Wert innerhalb und außerhalb des Hohlraumes haben, d. h. daß keine Temperaturdifferenz vorhanden und der Dichteunterschied $(\varrho - \varrho_0)$ genügend klein ist. Die Veränderung der Gasmasse im Innern des Hohlraumes wird demnach durch die Differenz beider Ausdrücke gegeben:

$$d\mu = \frac{a}{2k} (\varrho - \varrho_0) \cdot q \cdot dt. \tag{6}$$

Wie oben setzen wir wieder voraus, daß die Höhe d_0 des Hohlraumes sehr klein gegen die Wellenlänge und daher die Dichte ϱ in dem Volumen V konstant sei, aber groß gegen die Amplitude A, so daß $\frac{\Delta V}{V}$

und $\frac{m}{m_0}$ kleine Größen gegen die Einheit sind, wenn m die zur Zeit t ausgeströmte Gasmasse bezeichnet. Daher läßt sich schreiben:

$$\varrho = \frac{m_0 - m}{V - \Delta V} = \varrho_0 \left(1 - \frac{m}{m_0}\right)\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right).$$

Wir können annehmen, daß der Querschnitt q der Öffnung durch eine größere Anzahl hinlänglich kleiner, verteilter Öffnungen gebildet werde, so daß die Dichte ϱ_0 außerhalb des Hohlraumes auch an den Öffnungen nicht merklich geändert wird. Es ist also

$$\Delta \varrho = \varrho - \varrho_0 = \varrho_0 \left(\frac{\Delta V}{V} - \frac{m}{m_0}\right); \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{A}{d_0} \cdot \sin n' t. \tag{7}$$

Daher:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{a \cdot q}{2k} \cdot \varrho_0 \left[\frac{A}{d_0} \sin n' t - \frac{m}{m_0}\right].$$

Zur Abkürzung setzen wir

$$\frac{a \cdot q}{2k} \cdot \varrho_0 = B_0.$$

Wir haben so eine lineare Differentialgleichung für m erhalten:

$$\frac{dm}{dt} + \frac{B_0}{m_0} \cdot m - B_0 \cdot \frac{A}{d_0} \cdot \sin n' t = 0. \tag{8}$$

Die Lösung der Gleichung gibt:

$$m = C \cdot e^{-\frac{B_0}{m_0} t} + \frac{B_0 \cdot A}{d_0 \left[\left(\frac{B_0}{m_0}\right)^2 + n'^2\right]} \left[\frac{B_0}{m_0} \sin n' t - n' \cos n' t\right].$$

Für $t = 0$ ist $m = 0$. Mithin

$$C = \frac{B_0 \cdot A \cdot n'}{d_0 \left[\left(\frac{B_0}{m_0}\right)^2 + n'^2\right]}.$$

Weiterhin schreiben wir zur Vereinfachung:

$$\frac{B_0}{m_0} = \frac{a \cdot q}{2kQ} \cdot \frac{1}{d_0} = D_0.$$

Dann ist

$$m = Q \cdot A \cdot \varrho_0 \cdot \frac{D_0}{D_0^2 + n'^2} [D_0 \sin n' t - n' \cos n' t + n' e^{-D_0 t}]. \tag{9}$$

Wenn D_0 einen genügend großen Wert gegen die Schwingungszahl n hat, so geht die e-Funktion sehr schnell gegen Null und kann in jedem Falle für nicht zu kleine Werte von t, d. h. abgesehen vom Beginn der Bewegung, gegenüber den anderen Gliedern des Klammerausdrucks vernachlässigt werden. Es besagt dieser Umstand, daß der Vorgang der

Luftströmung in sehr kurzer Zeit sich einem stationären Zustand annähert. Da $n' \cdot \cos n' t = \frac{v}{A}$ und $A \cdot \sin n' t = x$ ist, so läßt sich endlich schreiben:

$$m = Q \cdot \varrho_0 \frac{D_0}{D_0^2 + n'^2} \cdot (D_0 x - v). \tag{10}$$

Hieraus folgt analog wie oben:

$$\Delta \varrho = \varrho_0 \left[\frac{x}{d_0} - \frac{1}{d_0} \frac{D_0}{D_0^2 + n'^2} \cdot (D_0 x - v) \right]$$

und

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} \qquad \text{bzw.} \qquad \Delta p = \gamma \cdot p_0 \cdot \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0}.$$

Für den adiabatischen Prozeß wird somit endgültig

$$\Delta p = \frac{\gamma \cdot p_0}{d_0 (D_0^2 + n'^2)} [n'^2 x + D_0 . v]. \tag{11}$$

Der Widerstand des Luftraumes gegen die Schwingungen der Kolbenmembran setzt sich also zusammen aus einem Glied, welches proportional der Verschiebung x ist, und einem zweiten Glied, das proportional der Geschwindigkeit ist. Letzteres ergibt also eine Dämpfung der Schwingungen, die mit der Änderung der Werte von D_0, p_0, d_0 und n veränderlich ist.

Die Bedeutung der einzelnen Konstanten der Gleichung sei nochmals zusammengestellt: $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, $n' = 2 \pi n$ = Kreisfrequenz der erzwungenen Schwingung, d_0 = Dicke des Hohlraumes in senkrechter Richtung zur Membranebene, p_0 = Ruhedruck im Hohlraum und außerhalb desselben, $D_0 = \frac{a \cdot q}{2 k V_0} = \frac{c}{2\sqrt{\gamma}} \cdot \frac{q}{V_0}$, c = Schallgeschwindigkeit, q = Querschnitt der Öffnungen im Hohlraum V_0. Da

$$p_0 = \frac{a^2}{k} \cdot \varrho_0 = \frac{c^2}{\gamma} \cdot \varrho_0$$

ist, so kann man setzen:

$$\frac{a}{k} = \frac{c}{\sqrt{k \cdot \gamma}} \simeq \frac{c}{\sqrt{\gamma}}.$$

4. Der Gesamteinfluß des Röhrenluftraumes vor der Membran und des Strömungsraumes hinter der Membran wird durch Addition der Gleichungen (3) und (11) erhalten:

$$\Delta p = \gamma \cdot p_0^{\mathrm{I}} \cdot \frac{v}{c} + \frac{\gamma \cdot p_0^{\mathrm{II}}}{d_0 (D_0^2 + n'^2)} (D_0 v + n'^2 x).$$

wo p_0^{I} der Gasdruck im Röhrenraum und p_0^{II} derjenige im Hohlraum ist. Die Kraft auf die ganze Membranfläche vom Querschnitt Q folgt daraus zu:

$$K_L = Q \cdot \Delta p = \gamma \cdot Q \cdot p_0^{\mathrm{I}} \left[\left(\frac{1}{c} + \frac{D_0 p_r}{d_0 (D_0^2 + n'^2)} \right) \frac{dx}{dt} + \frac{p_r}{d_0} \cdot \frac{n'^2}{D_0^2 + n'^2} x \right]; \qquad \left(p_r = \frac{p_0^{\mathrm{II}}}{p_0^{\mathrm{I}}} \right). \tag{12}$$

Zu dieser Kraftkomponente, die ihre Ursache in der Rückwirkung der Lufträume auf die schwingende Membran hat, kommt noch die elastische Kraft $K_E = C \cdot x$, unter welcher die Masse M der Membran durch die Art ihrer Befestigung steht.

Wirkt nun auf die Membran eine periodische Kraft $K = K_0 \cdot e^{-kt} \cdot \sin(n' t + \varphi)$, von der Amplitude K_0, dem logarithmischen Dekrement $\lambda' = \frac{k}{n'}$ und der Kreisfrequenz $n' = 2\pi n$, so ergibt sich für die Bewegung der Membran die Differentialgleichung

$$K = K_L + K_E + M \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$$

oder

$$M \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + 2b \frac{dx}{dt} + C_0 \cdot x = K_0 \cdot e^{-kt} \cdot \sin(n' t + \varphi). \tag{13}$$

Darin ist jetzt

$$\left.\begin{aligned} 2b &= \frac{\gamma \cdot Q \cdot p_0'}{d_0} \left[\frac{d_0}{c} + \frac{D_0}{D_0^2 + n'^2} \cdot p_r \right], \qquad p_r = \frac{p_0'}{p_0''} \cdot \\ C_0 &= C + \gamma \cdot \frac{Q \cdot p_0''}{d_0} \cdot \frac{n'^2}{D_0^2 + n'^2} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Gültigkeitsbedingungen dieser Gleichungen sind: d_0 klein gegen die Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{n}$, aber groß gegen die Amplitude A der Membranschwingungen.

Wir führen noch folgende Konstanten ein:

$$\left.\begin{aligned} k_0 &= \frac{b}{M} = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{Q \cdot p_0'}{M \cdot d_0} \cdot \left[\frac{d_0}{c} + \frac{D_0 p_r}{D_0^2 + n'^2} \right], \\ n_0' &= \sqrt{\frac{C_0}{M} - \left(\frac{b}{M} \right)^2} = \sqrt{\frac{C_0}{M} - k_0^2}, \\ L &= \frac{k - k_0}{n'}, \quad \lambda' = \frac{k}{n'}, \quad \lambda_0' = \frac{k_0}{n_0'}, \quad \varepsilon = \frac{n_0}{n}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Da hierin der Wert von C_0 auch von n abhängt, so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, den Eigenton n_0 der Membran mit der Frequenz n der erzwungenen Schwingung variabel zu machen, d. h. die Abstimmung der Kolbenmembran mit der aufgeprägten Schwingungszahl zu verändern.

5. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (13) für die erzwungenen Schwingungen der Kolbenmembran kann man in folgender Form schreiben:

$$x = A_v \cdot \sin(\sigma_n' t - \chi_t). \tag{16}$$

Darin haben die Konstanten folgende Bedeutung:

$$A_v = \frac{K_0}{M} \cdot \frac{\sqrt{2}}{n'^2 \cdot l} \cdot e^{-\vartheta_k t - \frac{\alpha}{2}} \sqrt{\mathfrak{Cof}(2\vartheta_k t + \alpha) - \cos(2\vartheta_n' t - \varphi_0 - \varphi - \psi)},$$

$$\operatorname{tg} \chi_t = \frac{e^{2\vartheta_k t + \alpha} \cdot \sin(\vartheta_n' t - \varphi - \psi) + \sin(\vartheta_n' t - \varphi_0)}{e^{2\vartheta_k t + \alpha} \cdot \cos(\vartheta_n' t - \varphi - \psi) - \cos(\vartheta_n' t - \varphi_0)},$$

$$\sigma_n' = 2\pi n \cdot \frac{\varepsilon + 1}{2}, \qquad \vartheta_n' = 2\pi n \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2},$$

$$\sigma_k = \frac{k_0 + k}{2} = 2\pi n \cdot \frac{\lambda' + \varepsilon \lambda_0'}{2}, \qquad \vartheta_k = \frac{k_0 - k}{2} = -2\pi n \cdot \frac{L}{2},$$

$$l = \sqrt{(L^2 + \varepsilon^2 + 1)^2 - 4\varepsilon^2}, \qquad \alpha = -\ln \frac{B}{\varepsilon},$$

$$B = \sqrt{(L^2 + \varepsilon^2 + 1) \cdot \sin^2(\varphi + \psi) + \cos 2(\varphi + \psi) - L \sin 2(\varphi + \psi)}.$$

$$\operatorname{tg} \varphi = 2 \cdot \frac{\lambda'}{1 - \lambda'^2}, \qquad \operatorname{tg} \psi = 2 \cdot \frac{L}{L^2 + \varepsilon^2 - 1},$$

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{\varepsilon \cdot \operatorname{tg}(\varphi + \psi)}{L \cdot \operatorname{tg}(\varphi + \psi) - 1}, \qquad \sin \varphi_0 = -\frac{\varepsilon}{B} \cdot \sin(\varphi + \psi).$$

Für eine klanggetreue Wiedergabe erzwungener Schwingungen sind nun bekanntlich zwei Forderungen zu erfüllen:

a) Es muß die Frequenz der Schwingung mit derjenigen der erregenden Kraft übereinstimmen.

b) Es muß die Amplitude der Schwingung proportional der Amplitude der erregenden Kraft sein.

a) Soll also zunächst die Frequenz der Kolbenmembran mit derjenigen der erregenden Kraft genau übereinstimmen, so muß

$$\sigma_n' t - \chi_t = n' t (\pm \chi_0)$$

sein, abgesehen von einer zulässigen konstanten Phasenverschiebung χ_0. Also wird

$$\chi_t = \sigma_n' t - n' t = n' \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2} t = \vartheta_n' t,$$

$$\operatorname{tg} \chi_t = \operatorname{tg}(\vartheta_n' t \pm \chi_0).$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der obigen Definitionsgleichung für $\operatorname{tg}\chi_t$, so sehen wir, daß diese Beziehung um so genauer erfüllt ist, je größer der Wert von $e^{2\,\partial_k t+\alpha}$ für alle t gegenüber der Einheit ist, da dann das zweite Glied im Zähler und Nenner gegenüber dem ersten Gliede zu vernachlässigen ist. Die Bedingung frequenzgetreuer Wiedergabe lautet demnach: α und $\partial_k \gg 0$ möglichst große Werte. Da nun $\alpha = \ln\frac{\varepsilon}{B}$ und $\partial_k = \frac{k_0 - k}{2} = -n' \cdot \frac{L}{2}$ ist, so muß $\varepsilon \gg B$ und $k_0 \gg k$ sein ($L < 0$). Da die erste Bedingung die wichtigere ist, so ergibt sich als erste Näherungslösung unseres Problems:

Es muß $\varepsilon = \frac{n_0}{n}$ sehr groß sein, d. h. die Eigenschwingungszahl n_0 muß möglichst hoch über der größten, getreu wiederzugebenden Schwingungszahl n liegen. Außerdem muß zweckmäßig noch die Dämpfung k_0 der Eigenschwingung größer als die Dämpfung k der erregenden Kraft sein.

Weiterhin sieht man aber, daß ε auch ein kleinerer Wert sein kann, wenn nur der Wert von B genügend klein gegen ε ist. Um diese Bedingung näher zu analysieren, formen wir den obigen Ausdruck für B zweckmäßig um, indem wir die Winkel φ und ψ durch die logarithmischen Dekremente der Dämpfung ausdrücken:

$$B^2 = 1 - 4\,\varepsilon \cdot \frac{\lambda' \lambda_0'}{1+\lambda'^2} + 4\,\varepsilon^2 \cdot \frac{\lambda'^2 (1+\lambda_0'^2)}{(1+\lambda'^2)^2}. \tag{17}$$

Diesen Ausdruck für B^2 untersuchen wir auf das Minimum in Abhängigkeit von ε, λ' und λ_0'. Aus $\frac{d(B^2)}{d\varepsilon} = 0$ folgt:

$$\varepsilon_{\text{extr}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_0'}{\lambda'} \cdot \frac{1+\lambda'^2}{1+\lambda_0'^2}. \tag{18}$$

Diese Gleichung soll für den kleinsten Wert von ε, d. h. den höchsten wiederzugebenden Ton (n) erfüllt sein. Setzen wir (18) in (17) ein, so wird

$$B^2_{\text{extr}} = \frac{1}{1+\lambda_0'^2}.$$

Demnach wird der Wert von B um so kleiner, je größer λ_0', d. h. die Dämpfung der Eigenschwingung ist.

Mit diesem Minimumwert von B^2 ergibt sich dann

$$(e^{\alpha})_{\max} = \left(\frac{\varepsilon}{B}\right)_{\max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda' + \frac{1}{\lambda'}}{\sqrt{1+\frac{1}{\lambda_0'^2}}}. \tag{19}$$

Daraus erkennt man: Je größer λ'_0, um so größer wird e^a, jedoch wird für $\lambda'_0 \geqq 1$ die Zunahme von e^a mit wachsendem λ'_0 gering; denn für $\lambda'_0 = 1$ ist

$$e^a = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\lambda' + \frac{1}{\lambda'}\right),$$

und für $\lambda'_0 = \infty$ ist

$$e^a = \frac{1}{2}\left(\lambda' + \frac{1}{\lambda'}\right).$$

Hinsichtlich des Wertes von λ' hat e^a ein Minimum für $\lambda' = \pm 1$, dagegen wird für $\lambda' = \infty$ wie auch für $\lambda' = 0$ $e^a = \infty$. Da ein sehr großer Wert für λ' ungünstig ist, so erweist es sich am zweckmäßigsten, λ' möglichst klein zu machen. In diesem Falle wird jedoch der Wert von ε_{extr} wieder sehr groß, wofern nicht auch λ'_0 sehr große Werte erreicht.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die getreueste Frequenzwiedergabe einer erzwungenen Schwingung zunächst erreicht wird, wenn die erregende Kraft möglichst ungedämpft ist, die Eigenschwingung hingegen ein Dämpfungsdekrement hat, dessen Wert wenigstens nahe gleich der Einheit ist ($\lambda'_0 \geqq 1$), und der Wert von $\varepsilon = \frac{n_0}{n}$ der Gleichung (18) genügt, wo also die Eigenschwingungszahl der Membran hoch über der erzwungenen Schwingung liegt. Man kann jedoch auch bei kleineren Werten von ε günstige Frequenzwiedergabe erreichen, wenn der Wert von λ' nicht klein und λ'_0 genügend groß ist. Darauf beruht sicher hauptsächlich die günstige Wirkung einer zu den Telephonspulen parallel geschalteten Kapazität, die bekanntlich die Dämpfung der den Magnet erregenden elektrischen Schwingungen erhöht, d. h. also λ' vergrößert.

Als zweite, weniger wichtige Forderung für Frequenztreue hatten wir oben festgestellt, daß $\partial_k = \frac{k_0 - k}{2} > 0$ sein soll. Je größer ∂_k ist, um so schneller wächst der Wert von $e^{\partial k t + \alpha}$ mit der Zeit an. Wir erhalten also wiederum die Forderung, daß $k_0 = n'_0 \cdot \lambda'_0 > k = n' \cdot \lambda'$ sein muß. Für elektrische Schwingungskreise ist bekanntlich

$$\lambda = \frac{k}{n} = \pi \cdot R \cdot \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

R = Ohmscher Widerstand, C = Kapazität, L = Selbstinduktion. Da dieser Ausdruck im allgemeinen von der Schwingungszahl unabhängig ist, so muß λ konstant und k proportional der Schwingungszahl n sein. Sollen also alle Frequenzen eines gewissen Bereichs treu wiedergegeben werden, so muß sich auch k_0 proportional n ändern. Doch ist diese

Bedingung von untergeordneter Bedeutung, da die Veränderung von $e^{\alpha + 2\vartheta_k t}$ mit t ohne Einfluß ist, wenn nur e^{α} stets genügend große Werte hat.

b) Als zweite Forderung unseres Problems hatten wir Amplitudenproportionalität gefunden. Der Ausdruck für die Amplitude der erzwungenen Schwingung hatte nun folgende Form:

$$A_P = \frac{K_0}{M} \cdot \frac{\sqrt{2}}{n'^2 . l} \cdot e^{-\vartheta_k t - \frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{\mathfrak{Cof}(2\vartheta_k t + \alpha) - \cos(2\vartheta'_n t - \varphi_0 - \varphi - \psi)}.$$

Man erkennt daraus sofort, daß dieselbe Bedingung, die wir für die frequenzgetreue Wiedergabe fanden, auch hier für Amplitudenproportionalität von Bedeutung ist, da nämlich für große Werte von e^{α} und für $\vartheta_k > 0$ der hyperbolische Kosinus (Cof) große Werte für beliebige t annimmt, so daß der cos dagegen zu vernachlässigen ist. Daher läßt sich schreiben:

$$A_a = \frac{K_0}{M} \cdot \frac{1}{n'^2 l} \cdot e^{-kt}. \tag{20}$$

Als weitere Forderung für Proportionalität zwischen den Amplituden A_a und K_0 ergibt sich aus diesem Ausdruck, daß der Wert von $n'^2 . l$ von der Schwingungszahl n möglichst unabhängig sein soll. Nun wird aber nach einfacher Umformung

$$n'^2 . l = \sqrt{[(k - k_0)^2 + n_0'^2 - n'^2]^2 + 4 n'^2 (k - k_0)}.$$

Aus der Form dieses Ausdrucks ersieht man, daß die Amplitudenproportionalität viel schwieriger und unvollkommener zu erreichen ist als Frequenztreue.

Da bei den gebräuchlichen Apparaten zur Schallwiedergabe immer k_0 und k kleine Werte gegen n und n_0 sind und außerdem n_0 sehr nahe konstant, n dagegen stark veränderlich ist, so erkennt man, daß der Ausdruck für $n'^2 . l$ mit wachsendem n abnehmen muß, d. h. die Amplitude wird um so größer, je höher der erregte Ton ist. So erklärt sich die bekannte Erscheinung, daß die Telephone hohe Töne weit lauter wiedergeben als tiefe, ja die tiefsten Töne meistens nicht mehr als Ton wahrnehmbar sind. Zudem erfährt jeder Ton dadurch eine Veränderung seiner Klangfarbe in dem Sinne, daß die ihn charakterisierenden Obertöne um so mehr verstärkt werden, je höher sie sind.

Wir hatten bereits oben unter a) gefunden, daß k möglichst klein gegen k_0 sein soll, und zwar muß λ so klein sein, daß selbst für die höchsten Schwingungszahlen der Wert $n\lambda = k$ klein bleibt. Unter dieser Voraussetzung können wir k gegen k_0 vernachlässigen und schreiben:

$$(n'^2 . l)^2 = (k_0^2 + n_0'^2 - n'^2)^2 + 4 k_0^2 . n'^2.$$

Soll dieser Ausdruck konstant sein mit veränderlichem n, so erfordert das eine gewisse Abhängigkeit der Größen k_0 und n_0 von der erzwungenen Frequenz n. Wir erhalten dafür die Gleichung

$$(k_0^2 + n_0'^2 - n'^2)^2 + 4 k_0^2 n'^2 = C_l^2,$$

wo C_l eine willkürliche Konstante bedeutet, die im Interesse einer großen Lautstärke möglichst klein sein muß. Berücksichtigen wir, daß

$$n_0'^2 = \frac{C_0}{M} - k_0^2$$

ist, so wird

$$\frac{C_0}{M} = \sqrt{C_c^2 - 4 k_0^2 n'^2} + n'^2. \tag{21}$$

Dieser Beziehung muß C_0 genügen, wenn die Amplitude der erzwungenen Schwingung frequenzunabhängig sein soll.

Vergleicht man die Gleichungen (18), (19) und (21) mit den oben abgeleiteten Beziehungen (14) und (15), so erkennt man die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der in letzteren Gleichungen enthaltenen Konstanten des Schwingungssystems ein Optimum für klanggetreue Wiedergabe erzwungener Schwingungen zu erreichen.

(Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption.

Von **W. Nieuwenkamp** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1927.)

Absorptionsmessungen mittels Monochromator, Thermoelement und Galvanometer an Klinochlor bei Temperaturen von —180 bis 390°, an Chromalaun und Kobaltsulfat bei 18° und —180°. Das Maximum der Absorption von Klinochlor wird bei Erwärmung flacher, bei Abkühlung höher. Beim Chromalaun und Kobaltsulfat sind die Verhältnisse umgekehrt.

Um die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Temperatur zu untersuchen, sind in diesem und dem vorigen Sommer im physikalischen Institut in Utrecht einige Absorptionsmessungen mit Kristallen angestellt, welche während des Experiments auf höherer oder niedrigerer Temperatur gehalten wurden.

Bei den ersten Untersuchungen wurde dieselbe Aufstellung des Monochromators, Thermoelements und Galvanometers benutzt, mit welcher auch H. A. C. Denier van der Gon seine Absorptionsbestimmungen durchführte [1]). Später verfügten wir über eine andere Aufstellung mit einem Monochromator von Steeg und Reuter mit variabler Dispersion (mittels zweier in entgegengesetzter Richtung sich drehenden Prismen, deren Dispersionen sich also addieren oder subtrahieren können). Dieser Monochromator wurde mit einem Vakuum-Thermoelement und der Thermorelaisaufstellung [2]) nach Moll und Burger kombiniert. Dadurch wurde eine sehr schnelle und empfindliche Apparatur erhalten.

Als erstes Objekt wurde ein Spaltblättchen von Klinochlor (von West Chester Pennsylvanien) gewählt, ein H, Mg, Al-Silikat, das sich ebenso wie Glimmer leicht in Blättchen der gewünschten Dicke spalten läßt, und hohe Temperaturen aushält. Die grüne Farbe, welche durch ein wenig Eisen verursacht wird, das im Molekül das Magnesium ersetzt, war für uns auch sehr verlockend; sie deutet doch auf ein Maximum der Absorption im Rot, wo die Lichtquelle des Monochromators die höchste Intensität hat.

---

[1]) Arch. Néerl. (3a) **7**, 140, 1923.
[2]) ZS. f. Phys. **34**, 109, 1925.

Zwecks Erhitzung wurde dies Spaltblättchen zwischen zwei Glasplatten eingeklemmt, diese ihrerseits zwischen zwei starken Kupferstreifen, worin eine Öffnung zum Durchtritt des Lichtes ausgespart ist. Die Enden der Streifen wurden mit Widerstandsdraht umwickelt. Die ziemlich starken Glasplatten leiten alsdann die Wärme vom Kupfer bis in die Mitte der fensterartigen Öffnung.

Die ersten Messungen zeigten sofort, daß das Maximum der Absorption bei der Erhitzung niedriger wird. Weitere Beobachtungen

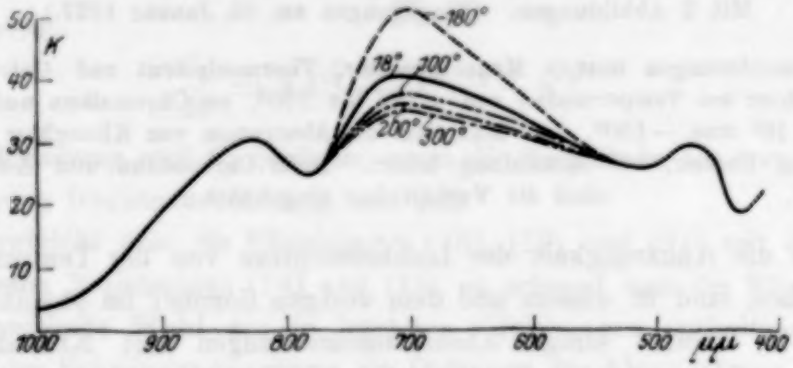


Fig. 1. Absorptionskurve von Klinochlor.

geben uns den Verlauf der Absorptionskurve zwischen 600 und 800 mμ, bei Temperaturen von 18 bis 300° (vgl. Fig. 1). In der Figur sind die Abszissen Wellenlängen, die Ordinaten die

$$K = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{J_0}{J_D} \right),$$

worin d die Dicke der Mineralplatte angibt, J_0 die einfallende Intensität des Lichtes. J_D die Intensität nach Durchgang durch das Präparat, vermehrt um eine Korrektion für die Reflexion desselben und der Glasplatten.

Die gegebenen Kurven sind durch Mittelwertsbildung aus mehreren Beobachtungsreihen erhalten. Die Genauigkeit der absoluten Werte der K ist nicht groß. Der Fehler mag 5 Proz. oder mehr betragen, zumal im Gebiet der kleineren Wellenlängen. Zuverlässiger ist die Figur in Hinsicht auf die relative Lage der Kurven für verschiedene Temperaturen, da wir die äußeren Bedingungen bei den verschiedenen Messungsreihen so wenig wie möglich änderten und den Einfluß jeder unumgänglichen Änderung stets sorgfältig bestimmten.

Für die Abkühlung unseres Objektes wurde anfänglich ein ähnliches Instrument wie für die Erwärmung gewählt. Die zugehörigen Enden der Kupferstreifen sind aber einseitig fortgelassen, die anderseitigen

werden in eine Kühlflüssigkeit eingetaucht. Ein großes Hindernis ist das Beschlagen der Gläser, das wir nicht vollständig beseitigen konnten. Wohl konnten wir feststellen, daß die Kurve in der Nähe des Maximums eine mehr zugespitzte Form annahm. Wieviel das Maximum indessen in dem gegebenen Falle höher war als bei Zimmertemperatur, ließ sich in dieser Weise nicht bestimmen. Die neuere Aufstellung erwies sich jetzt von großem Nutzen, da sie uns in die Lage versetzte, die Lichtenergie viel reichhaltiger zu verwenden als bisher. Wir setzten z. B. ein Vakuummantelglas einfach in den Strahlengang, und füllten das Glas so weit, daß die Lichtstrahlen längs der Oberfläche der Flüssigkeit durch das Glas verliefen. Dann wurde das Mineral in eine ziemlich starke kupferne Pinzette eingeklemmt; nur deren Spitzen ragten aus der Flüssigkeit heraus. Sie konnten die Wärme also in hinreichendem Maße nach der Flüssigkeit ableiten. Die Pinzette wurde mit einer gläsernen Stange in der Weise verbunden, daß eine Drehung um sie als Achse möglich war, wobei sie das Mineral abwechselnd innerhalb und außerhalb der Lichtwege bringen konnte, ohne daß das Mineral sich von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernte, so daß kein Temperaturunterschied gegen die Flüssigkeit entstehen konnte. Mit dieser neuen Aufstellung konnten auch in einem größeren Teile des Spektrums als bisher die Messungen fortgesetzt werden. Hierbei ergab sich, daß an beiden Seiten des größeren Maximums, das bereits gefunden war, noch zwei kleinere Maxima vorhanden waren. Das Hauptmaximum ist bei der Temperatur der flüssigen Luft wieder viel höher als bei Zimmertemperatur; die Nebenmaxima zeigten keine Veränderung.

Nun hat das Hauptmaximum, dessen Einfluß sich fühlbar bis in die Gebiete der Nebenmaxima macht, weil es bei Abkühlung schmäler wird, natürlich die Neigung, dort die Abszissen zu verkleinern und die Veränderung der Nebenmaxima auszugleichen.

Um einen zweiten Stoff zu finden, der bei der Abkühlung noch interessante Veränderungen liefern könnte, wurde in ein Reagenzglas eine Auswahl farbiger Kristalle gebracht, und dann in flüssige Luft getaucht. Eine starke Farbenveränderung zeigte sich besonders bei Kaliumbichromat, das schließlich beinahe die Farbe von Kaliumchromat annahm. Es gelang uns indessen nicht, dies zu einem brauchbaren Präparat zu gestalten. Ein anderer Stoff, dessen Farbe sich sehr veränderte, ist Chromalaun. Es ist bei Zimmertemperatur beinahe schwarz und undurchsichtig, jedoch bei -180^0 hell violettartig. Um es für die Benutzung hinreichend durchsichtig zu bekommen (eine Platte aus

reinem Chromalaun würde während des Abschleifens zerbrechen, bevor eine genügende Lichtdurchlässigkeit erreicht wäre), züchteten wir Mischkristalle von Chromalaun und gewöhnlichem Alaun. Durch Beimischung des letzteren in größerer oder geringerer Menge, erhielten wir Kristalle von brauchbarer Klarheit, so daß auf diese Weise eine verwendbare Platte sich ganz gut abschleifen ließ.

An zwei solchen Platten haben wir nun Messungen bei Zimmertemperatur und nach Abkühlung mittels flüssiger Luft vorgenommen. Die Resultate sind in Fig. 2 mitgeteilt. Die Messungen sind noch weiter als dort angegeben auf das Gebiet der größeren Wellenlängen ausgedehnt; eine deutliche Absorption wurde hier indessen nicht gefunden. Es ist merkwürdig, daß im Gegensatz zum Klinochlor das Maximum der Absorption niedriger wird. Dies war freilich auf Grund der Farbenänderung zu erwarten. Die Beobachtungen deuteten wohl eine Verringerung des zweiten Maximums an; die Resultate sind hier durch die geringere Intensität des Lichtes des Monochromators indessen weniger sicher.

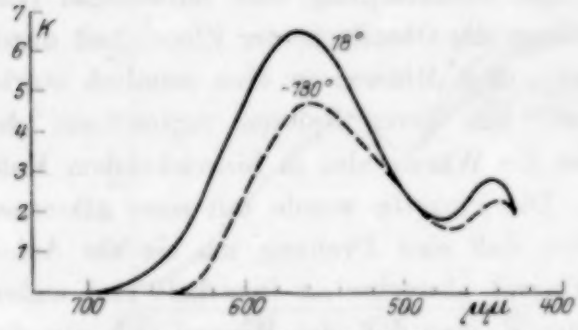


Fig. 2. Absorptionskurve von Chromalaun.

Messungen mit Erwärmung waren hier natürlich ausgeschlossen, da der Alaun dann sein Kristallwasser verliert und dadurch trübe wird.

Wir haben auch Messungen mit ein paar Kobaltsulfatkristallen versucht, jedoch mit geringem Erfolg, da wir keine schönen Kristalle zur Verfügung hatten. Das Maximum der Absorption liegt hier bei 500 mμ. Die Messungen zeigten aber, daß es sich ähnlich verhielt wie bei Chromalaun, und daß die Absorption bei Abkühlung kleiner wurde.

Über das Bogenspektrum des Zinns.

Von N. K. Sur in Allahabad, Indien.

(Eingegangen am 2. Dezember 1926.)

Es wird versucht, die Zumsteinsche Angabe über das Absorptionsspektrum des Zinns im Sinne der Hundschen Theorie zu erklären.

Über das Spektrum des Zinns gibt es vollständige Absorptionsversuche von Zumstein[1]) und ultraviolette Messungen von McLennan[2]). Wie diese Autoren gezeigt haben, können fast alle starken Linien auf einige Energieniveaus verteilt werden. Die Angaben bilden eine schöne Bestätigung der Hundschen[3]) Theorie. Schreibt man nach Saha das Strukturdiagramm[4]) von Sn:

K								
2								
	L_1	L_2						
	2	6						
		M_1	M_2	M_3				
		2	6	10				
			N_1	N_2	N_3	N_4		
			2	6	10			
				O_1	O_2	O_3	O_4	O_5
				2	2			
					P_1	P_2	P_3	P_4
						Q_1	Q_2	Q_3 Q_4

so befinden sich beide äußeren Elektronen in O_2. Die normalen Terme erhält man daher als ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^1\overline{D}_2$, ${}^1\overline{S}_0$. Die nächsten Terme erhält man, wenn man ein Elektron in O_2 als fest ansieht und das andere über alle möglichen äußeren Bahnen laufen läßt. Die nächste Kombination ist $O_2 P_1$. Die möglichen Terme erhält man aus dem Pauli-Heisenbergschen Prinzip der Bahnenkombination: also $[{}^2P + {}^2S] = {}^3\overline{P}_{0,1,2}$ und ${}^1\overline{P}_1$. Nach der Sahaschen Sprungregel, die die gewöhnliche Auswahlregel ersetzt und alle Abweichungen davon erklärt, kann das Elektron nach der

---

[1]) R. V. Zumstein, Phys. Rev. **27**, 150, 1926.

[2]) J. C. McLennan, J. F. T. Young und A. B. McLay, Trans. Roy. Soc. Canada Sec. III, S. 57, 1924. Über Regelmäßigkeiten in Sn-Spektrum siehe H. Sponer, ZS. f. Phys. **32**, 19, 1925.

[3]) Fr. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925; **34**, 296, 1925.

[4]) P. K. Kichlu und M. N. Saha, Über die Spektren der Elemente der zweiten Gruppe, erscheint binnen kurzem in Phil. Mag.

$O_2\,O_2$ / $O_2\,P_1$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1D_2$	$^1S_0$
	1692	1735,9	5185,5	8549,5	
$^3\overline{P}_0$		(6 *R*) *S* ν = 32 948,96 λ = 3 034,116			
$^3\overline{P}_1$	(6 *R*) *S* 34 914,29 2 863,320	(6 *R*) *S* 33 222,46 3 009,138	(5 *R*) *S* 31 486,61 3 175,039	(4 *R*) *f* 26 301,21 3 801,031	(5) 17 751,7 5 631,69
$^3\overline{P}_2$		(7 *R*) *S* 36 937,10 2 706,504	(8 *R*) *S* 35 201,13 2 839,985	(6) *f* 30 016,04 3 330,596	
$^1\overline{P}_1$	(5 *R*) *S* 39 257,00 2 546,552	(4 *R*) *S* 37 565,23 2 661,245	(2) 35 829,35 2 790,187	(5 *R*) *f* 30 644,06 3 262,338	(5) 22 094,54 4 524,740
$O_2\,O_3$					
$^3\overline{F}_2$		(3 *R*) *m* 41 990,90 2 380,742	(5 *R*) *S* 40 255,42 2 483,389	(4 *R*) *f* 35 069,84 2 850,618	
$^3\overline{F}_3$			(6 *R*) *S* 41 148,41 2 429,490	(4 *R*) *f* 35 963,03 2 779,814	
$^3\overline{F}_4$ [1]					
$^3D_1$	(6 *R*) *S* 44 509,7 2 246,02	(5 *R*) *S* 42 817,09 2 334,799	(2) 41 081,01 2 433,473	(3 *R*) *f* 35 896,15 2 785,027	(3) 27 345,5 3 655,78
$^3D_2$		(6 *R*) *S* 45 454,9 2 199,29	(4 *R*) *m* 43 718,5 2 286,65	(4 *R*) *f* 38 532,59 2 594,431	
$^3D_3$			(6 *R*) *S* 44 060,53 2 268,902	(5 *R*) *f* 38 874,70 2 571,598	
$^3\overline{P}_0$		(3 *R*) *S* 47 795,4 2 091,58			
$^3\overline{P}_1$	(2 *R*) 50 126,6 1 994,30	(2 *R*) *m* 48 435,1 2 063,95	(2 *R*) *f* 46 700,0 2 140,65	(4 *R*) *f* 41 513,13 2 408,143	(3) 32 963,45
$^3\overline{P}_2$		(2 *R*) *f* 49 314,3 2 027,15	(4 *R*) *m* 47 585,1 2 100,83	(1) 42 398,0 2 357,88	
$^1\overline{F}_3$			(6 *R*) *m* 45 242,9 2 209,60	(5 *R*) *f* 40 056,50 2 495,722	
$^1D_2$		(6 *R*) *S* 42 452,73 2 354,840	(3) *f* 40 716,73 2 455,250	(3 *R*) *f* 35 531,08 2 813,582	
$^1\overline{P}_1$	(6 *R*) *S* 48 226,9 2 072,86	(3 *R*) *f* 46 530,6 2 148,44	(4 *R*) *m* 44 795,3 2 231,68	(3 *R*) *f* 39 609,13 2 523,912	(3) 31 059,60 3 218,690

[1]) Kombinationen mit $^3\overline{F}_4$ nach Auswahlprinzip für innere Quantenzahl verboten.

horizontalen oder vertikalen Richtung nur um eine ungeradzahlige Anzahl von Plätzen verschoben werden. Die Sprünge $O_2 O_3 \rightarrow O_2 P_1$ bedeuten die Verschiebung eines Elektrons aus O_3 nach P_1, welche erlaubt ist. Daher müssen die jetzigen P-Terme gestrichen sein. $O_2 O_3$ gibt

$$[^3P] + [^3D] = {}^3\overline{F} \quad {}^3D \quad {}^3\overline{P},$$
$$\qquad\qquad\quad {}^1\overline{F} \quad {}^1D \quad {}^1\overline{P}.$$

Diese Terme können auch mit den fundamentalen Termen kombinieren. Die zu erwartenden Kombinationen sind in der Tabelle zusammengestellt. Nun ist es leicht zu ersehen, daß die Tabelle nur eine Umschreibung der Zumsteinschen Tabelle[1]) ist.

Allahabad, Indien, Physikal. Abt. der Universität 9. Dez. 1926.

---

[1]) R. V. Zumstein, l. c., S. 155.

Bemerkung zu der Arbeit: „Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten" von J. Koenigsberger[1]).

Von St. Rybár in Budapest.

(Eingegangen am 30. Januar 1927.)

Herr J. Koenigsberger teilt in der obigen Arbeit Resultate mit und zieht Schlüsse, die mir schon im Jahre 1923 bekannt waren und die mit den in meinem am 13. Oktober 1923 angemeldeten ungarischen Patent enthaltenen Resultaten und Folgerungen vollkommen übereinstimmen. Auf Grund dieser ersten Patentanmeldung wurden mehrere Auslandspatente angemeldet und inzwischen auch erteilt und gedruckte Patentschriften herausgegeben, siehe z. B. das Britische Patent Nr. 223, 252 „Improvements in or relating to Torsionbalances".

Gegenstand dieses Patents ist die Vergrößerung der Empfindlichkeit der Torsionswage, bzw. die Verkleinerung ihrer Dimensionen bei Festhalten einer gegebenen Empfindlichkeit. Dieses Ziel wird laut Zeilen 37 bis 40 der britischen Patentbeschreibung erreicht:

„by suitably choosing the thickness and the material of the measuring-wire".

Da Herr J. Koenigsberger mein Patent in seiner Arbeit nicht erwähnt, muß ich wohl annehmen, daß es seiner Aufmerksamkeit entgangen ist.

Um meine Behauptungen nachzuweisen, sei es mir erlaubt, die wichtigsten Teile der Arbeit des Herrn J. Koenigsberger mit der Beschreibung des erwähnten Patents wörtlich zu vergleichen.

Herr J. Koenigsberger schreibt auf S. 729 bis 730:

„Für die Winkelempfindlichkeit eines der oben genannten Gehänge[2]) ist, wie man leicht sieht, maßgebend der Quotient C', Zugfestigkeit durch Torsionsmodul für einen Draht von gegebenem Durchmesser. Außerdem gilt: Je dünnere Drähte genommen werden, um so größer ist die Winkelempfindlichkeit, weil bekanntlich der Torsionsmodul der vierten Potenz des Radius umgekehrt, die Tragkraft aber dem Quadrat des Radius direkt proportional ist. Ein Drahtmaterial ist um so geeigneter, je größer der oben erwähnte Quotient C' ist und je dünner ... Drähte ... sich her-

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 729, 1927, Nr. 10.

[2]) Zum Beispiel „Cavendish-Torsionswage, Eötvös-Drehwage, magnetische Apparate, Drehspulen in Galvanometern mit hoher Voltempfindlichkeit".

stellen lassen" ... „Dünnere Drähte geben bekanntlich (unter Berücksichtigung der Abnahme der Tragkraft) eine Vergrößerung der Empfindlichkeit proportional[1]) dem Quadrat des Radius."

Der Inhalt dieses Textes stimmt mit folgendem Text der Patentschrift überein:

„Indicating the degree of sensitiveness of the instrument by E, the moment of inertia of the parts hanging on the measuring-wire by K, and the moment of torsion of the measuring-wire by τ, then

$$E = C\frac{K}{\tau}$$

where C denotes a constant. The moment of torsion of the measuring-wire is under otherwise similar conditions proportional to the fourth power of the diameter of the wire, whilst the carrying-power (breaking-strength) of the wire is proportional to the second power of its diameter." ... „Thus ... the sensitiveness of the instrument is in inverse proportion to the square of the diameter of the measuring-wire if of the same length." „... by suitably choosing the material of the measuring-wire its breaking strength will become considerably larger than that of the platinum-iridium wire used hitherto, so that the weight of the pendulum may be suitably enlarged whereby the sensitiveness is further increased" ...

Herr J. Koenigsberger teilt in seiner Arbeit die Resultate seiner Messungen bezüglich der Wolfram-, Wolfram-Nickellegierung, Molybdän- und Tantal-Metalle mit und vergleichend diese mit den bekannten Werten für andere Stoffe, die aus den Tabellen von Landolt-Börnstein und anderen in der Literatur vorkommenden Quellen zu entnehmen sind, findet er folgendes:

„Platin mit 20 Proz. Iridium hat kleine C'-Werte, ist also für Aufhängungen heute keineswegs mehr das beste Material." „Das geeignetste Material für Aufhängungen ist Wolfram, ..."

Dieses Resultat ist mit folgender Behauptung der Patentschrift identisch:

„Experiments made in this direction have shown that ... the metals of the tungsten (Wolfram) group, viz. molybdenum and tungsten as well as their alloys yield filaments of much more favourable properties than the platinum-iridium filaments used hitherto."

---

[1]) Das Wort proportional ist hier offenbar ein Druckfehler, denn wie bekannt, ist die Empfindlichkeit des Instrumentes dem Quadrat des Radius umgekehrt proportional.

Und in den Patentansprüchen steht unter anderen:

„... having a measuring-wire made of those members of the ... tungsten-group or their alloys the breaking strength of which is greater than that of the platinum-iridium alloy used hitherto."

Auf Grund des Angeführten kann festgestellt werden, daß der Grundgedanke, die Methoden und die Resultate der Arbeit des Herrn J. Koenigsberger dieselben sind, die ich schon vor mehr als drei Jahren gefunden und in dem erwähnten Patent niedergelegt habe.

Zum Schluß möchte ich nur noch bemerken:

1. daß ich meine Untersuchungen in den Jahren 1921 bis 1923 ausgeführt habe, die Messungsergebnisse sind in meinem Besitz, ich habe aber die numerischen Zahlenwerte, um meine Patentrechte nicht zu gefährden, naturgemäß nicht veröffentlicht.

2. daß ich in den Arbeiten des Naturwissenschaftlichen Kongresses am 3. bis 8. Januar 1926 in Budapest[1]) einen Artikel veröffentlicht hatte: „Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft der Physik in unserem Vaterlande", in dem ich auf S. 55, von meinen Untersuchungen berichtend, folgendes schreibe:

„Im Institut für praktische Physik ist es durch Untersuchungen, die etwa 4 Jahre lang fortgeführt wurden, gelungen, ein Drahtmaterial zu finden, aus dem in entsprechender Weise verfertigte und geeignet präparierte Meßdrähte hergestellt werden können, die allen Anforderungen entsprechen und durch deren Verwendung die Dimensionen der ursprünglichen Torsionswage von Baron R. Eötvös auf $\frac{1}{3}$ zu verkleinern sind, ohne auch die Empfindlichkeit der Wage zu verringern."

An einer späteren Stelle steht:

„Ferner haben wir Untersuchungen vorgenommen, deren Zweck war, die Verwendbarkeit des erwähnten Meßdrahtes bei elektrischen, magnetischen, oder im allgemeinen bei Instrumenten festzustellen, bei welchen die vereinte Anwendung von kleinem Torsionsmoment und großer Tragkraft des Meßdrahtes erwünscht wird."

Auf Grund des Angeführten ist es offensichtlich, wem die Priorität bezüglich der in der Arbeit des Herrn J. Koenigsberger oben mitgeteilten Resultate gebührt.

Institut für praktische Physik der Universität Budapest.

---

[1]) A természet-, orvos-, műszaki-és mezőgazdaságtudományi országos Kongresszus Munkálatai. Budapest, 1926, évi január 3—8.

Anmerkung zur statistischen Deutung der Quantenmechanik.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Es wird allgemein gezeigt, daß nach der kürzlich angegebenen Festlegung quantenmechanischer Aprioriwahrscheinlichkeiten die Wahrscheinlichkeit, daß eine Größe q in einem gewissen Intervall dq liegt, wirklich, wie man fordern muß, unabhängig von der Skale ist, in der die q-Werte gemessen werden.

Kürzlich wurde gezeigt, daß man durch gewisse lineare Differentialgleichungen Funktionen definieren kann, von welchen angenommen wurde, daß sie gewisse quantenmechanische Aprioriwahrscheinlichkeiten bestimmen [1]). Man muß, wie Herr J. R. Oppenheimer betonte, von diesen Funktionen eine gewisse Invarianzeigenschaft fordern. Zum Beispiel muß bei einem System von einem Freiheitsgrade die Wahrscheinlichkeit, daß eine Größe q einen Wert in einem gewissen Intervall dq besitzt, wenn eine andere Größe β einen bestimmten Wert hat, unabhängig sein von der Skale, in der die Werte von q gemessen werden. Entsprechendes gilt bei mehreren Freiheitsgraden. Daß diese Unabhängigkeit bei der getroffenen Definition der Wahrscheinlichkeiten wirklich zustande kommt, bedarf deshalb eines besonderen Beweises, weil diese Definition für jedwede Skale eine besondere Wahrscheinlichkeitsfunktion liefert. Die erwähnte Annahme würde nicht aufrechterhalten werden können, wenn diese Invarianzeigenschaft nicht bestände; umgekehrt wird man ihr Bestehen als eine neue Stütze jener Theorie ansehen dürfen. Der allgemeine Nachweis der fraglichen Invarianz ergibt sich leicht aus allgemeinen Formeln der Theorie; es mag erlaubt sein, ihn hier kurz zu erläutern.

Es seien α_1 bis α_f, β_1 bis β_f, sowie p_1 bis p_f, q_1 bis q_f und endlich P_1 bis P_f, Q_1 bis Q_f drei Systeme kanonischer Größen bei einem quantenmechanischen System von f Freiheitsgraden. Dabei mögen die q-Zahlgleichungen

$$\alpha_k = f_k(p, q), \quad \beta_k = g_k(p, q) \tag{1}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; vgl. ferner F. London, ebenda **40**, 193, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 621, 1927.

gelten. Dann wird gemäß der erwähnten Theorie durch die den c-Zahlgleichungen

$$\left\{ f_k\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \right\} \varphi(y, x) = 0, \tag{2a}$$

$$\left\{ g_k\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) - y \right\} \varphi(y, x) = 0; \tag{2b}$$

$$\left\{ f_k^\dagger\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \right\} \psi(y, x) = 0, \tag{3a}$$

$$\left\{ g_k^\dagger\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) - y \right\} \psi(y, x) = 0 \tag{3b}$$

genügenden Funktionen φ, ψ eine Aprioriwahrscheinlichkeit

$$dw = \varphi(y, x)\, \psi^*(y, x)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_f \tag{4}$$

dafür bestimmt, daß die Größen q_k Zahlwerte in den Intervallen x_k, $x_k + dx_k$ besitzen, wenn die β_k gerade bei den Zahlwerten y_k liegen. Die hier gebrauchte Bezeichnungsweise ist die frühere, mit dem einzigen Unterschied, daß $\varphi(y, x)$ für die früher $\varphi(x, y)$ genannte Funktion geschrieben ist, eine Abänderung, die zweckmäßig scheint.

Entsprechend erhält man eine Aprioriwahrscheinlichkeit

$$dW = \Phi(y, X)\, \Psi^*(y, X)\, dX_1\, dX_2 \ldots dX_f, \tag{5}$$

wenn man unter Beibehaltung der β_k statt der q_k die Q_k betrachtet. Fassen wir nun insbesondere den Fall ins Auge, daß die Q reelle Funktionen der q allein (ohne die p) sind,

$$Q_k = Q_k(q), \quad q_k = q_k(Q), \tag{6}$$

so muß, wenn die Theorie richtig ist, zwischen den Wahrscheinlichkeiten folgende Beziehung bestehen:

$$\varphi(y, x)\, \psi^*(y, x) = \Phi\big(y, Q(x)\big)\, \Psi^*\big(y, Q(x)\big) \cdot \Delta \tag{7}$$

mit

$$\Delta = \frac{\partial\big(Q_1(x), Q_2(x), \ldots, Q_f(x)\big)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_f)}. \tag{8}$$

Wir wollen beweisen, daß sie tatsächlich erfüllt ist. Es sei

$$\left.\begin{aligned} T &= T(p, q), \\ P_k = T p_k T^{-1}, &\quad Q_k = T q_k T^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Dann ist nach früheren Feststellungen

$$\left.\begin{aligned} \varphi(y, x) &= T\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \Phi(y, x), \\ \psi(y, x) &= \breve{T}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \Psi(y, x), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

worin $\breve{T}$ den kontragredienten Operator zu T bedeutet.

Der Operator T ist durch (6) und (8) nur bis auf einen von den Q allein abhängigen Faktor bestimmt. Wir wählen T insbesondere so, daß in (8)

$$p_k = \frac{1}{2} \sum_l \left\{ P_l \frac{\partial Q_l}{\partial q_k} + \frac{\partial Q_l}{\partial q_k} P_l \right\} \tag{11}$$

wird. Das ist mit (6) in der Tat eine kanonische Transformation. Da sie hermitisch ist, so stimmen T und $\breve{T}$ bis auf eine belanglose Normierungskonstante überein.

Die zu dieser Transformation gehörige Größe T ist aber schon bei einer früheren Gelegenheit berechnet worden [1]); sie ist in einer damals erläuterten Bezeichnungsweise gleich

$$T = \sqrt{\Delta} \cdot \exp\left(\sum_{k=1}^{f} - q_k + Q_k(q) \left| \frac{1}{\varepsilon} p_k \right. \right). \tag{12}$$

Danach ist unmittelbar zu erkennen, daß die Beziehung (7) erfüllt wird. Denn der Operator $T\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ verwandelt nach (12) eine Funktion $F(x_1, x_2, \ldots, x_f)$ in $\sqrt{\Delta} \cdot F(Q_1(x), Q_2(x), \ldots, Q_f(x))$.

Aus dieser Feststellung folgt weiterhin auch, daß der Ausdruck dw in (4) die seiner angenommenen physikalischen Bedeutung nach zu fordernde Invarianz zeigt, wenn nicht die Argumente x, sondern die Argumente y einer Transformation unterworfen werden. Es ist zu bedenken, daß dw in (4) eine relative Wahrscheinlichkeit bedeutet, derart, daß dadurch die Wahrscheinlichkeiten verschiedener Werte x bei festen Werten y verglichen werden; die Herstellung absoluter Wahrscheinlichkeiten aus dw in (4) erfordert eine besondere Normierung, und der Normierungsfaktor wird im allgemeinen noch eine Funktion der y sein.

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **38**, 513, 1926.

Die zu fordernde Invarianzeigenschaft ist also: dw darf sich bei Transformation der y nur mit einer Funktion der y multiplizieren.

Daß diese Invarianzforderung wirklich erfüllt ist, folgt nach der oben gemachten Feststellung daraus, daß (entsprechend dem Postulat B meiner zitierten Arbeit) der Ausdruck

$$dw' = \varphi(y, x)\, \psi^*(y, x)\, dy_1 dy_2 \ldots dy_f \tag{13}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die Größen β_k Werte zwischen y_k und $y_k + dy_k$ besitzen, wenn die q_k die Werte x_k haben.

Göttingen, Institut f. Theor. Physik.

Eine Ausnahme von den Intensitätsregeln im Röntgengebiet.

Von Axel Jönsson in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Januar 1927.)

Das Intensitätsverhältnis der beiden charakteristischen Röntgenlinien $L\beta_3$, β_4, die ein Relativitätsdublett bilden, ist mit Hilfe der Geigerkammer an den Elementen Mo, Rh, Pd, Ag und Sn gemessen. Nach den Intensitätsregeln hat man hier das Verhältnis 2 : 1 zu erwarten. Die Messungen geben indessen einen Wert, der nahe 3 : 2 ist. Auch ist bei diesen Linien eine bedeutend größere Breite als bei den anderen stärkeren Linien im L-Spektrum beobachtet worden.

Aus den bisher vorliegenden Intensitätsmessungen von Röntgenspektrallinien geht hervor, daß zwischen Röntgenspektren und Alkalispektren eine Analogie nicht nur in bezug auf die Spektralterme besteht, sondern daß diese in vielen Fällen auch auf die Intensitätsverhältnisse der Komponenten von Dubletts erweitert werden kann. Die beiden $K\alpha$-Komponenten haben nämlich nach den Messungen von Siegbahn und Žáček[1]) das Intensitätsverhältnis 2 : 1 und Allison und Armstrong[2]) haben dasselbe Verhältnis für die beiden Komponenten des $K\beta_1$-Dubletts von Molybdän gefunden. In jedem dieser beiden Fälle haben die Linienkomponenten dasselbe Endniveau und die inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus sind 2 und 1; also sind diese gefundenen Intensitäten in Übereinstimmung mit den bekannten Regeln von Ornstein, Burger und Dorgelo. In der L-Reihe hat der Verfasser[3]) der vorliegenden Mitteilung für die Linien α_1, α_2 und β_1 bei W und Pt das genäherte Verhältnis 9 : 1 : 5 festgestellt, was auch mit den Intensitätsregeln in Übereinstimmung ist. Auch das analog zusammengesetzte Dublett $L\beta_2$ und $L\gamma_1$ scheint den Regeln zu gehorchen. Indessen scheinen nach der letzterwähnten Arbeit[3]) nicht alle Röntgendubletts in Übereinstimmung mit den Intensitätsregeln zu sein, indem bei W für das Verhältnis $L\beta_3 : L\beta_4$ der Wert 3 : 1,9 und für $\gamma_3 : \gamma_2$ 4 : 3,1 gefunden wurde. In jedem dieser beiden Fälle ist das Endniveau dasselbe und die inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus sind 2 und 1 und darum würde man dieses Intensitätsverhältnis erwarten. Nach den

[1]) Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923.
[2]) Phys. Rev. **26**, 701, 1925.
[3]) ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

Messungen von Allison und Armstrong sollte zwar $\beta_3 : \beta_4$ bei W genähert 2 : 1 sein, aber dieser Wert ist nicht für Absorption korrigiert und, wie ich in meiner oben erwähnten Arbeit bemerkt habe, dürfte dadurch der von ihnen erhaltene größere Wert erklärt werden können; für das Verhältnis $\gamma_3 : \gamma_2$ fanden auch sie Nichtübereinstimmung mit den Regeln.

Um die relativen Strahlungsenergien der beiden Linien $L\beta_3$ und $L\beta_4$ näher und auch bei anderen Elementen zu untersuchen, habe ich Messungen darüber an den Elementen Mo, Rh, Pd, Ag und Sn ausgeführt, und zwar mit Hilfe der Geigerkammer in derselben Weise wie früher bei W und Pt. Bei diesen Metallen ist die Lage der fraglichen Linien im Spektrum für relative Intensitätsmessungen günstiger als bei W, da sie einander bedeutend näher liegen. Die Wellenlängendifferenz ist hier nämlich nur 1 Proz. von der Wellenlänge von β_3 und demnach die relative Differenz der Absorptionskoeffizienten der beiden Linien nur 3 Proz., was natürlich günstig ist, weil dadurch die Verschiedenheit der Einwirkung der schwer schätzbaren Absorption sehr klein wird. Auch dürften bei so naheliegenden Linien die mittels der Geigerkammer erhaltenen Werte der Intensitäten wirklich ein Maß der Energien sein. Wahrscheinlich ist nämlich die Anzahl der in der Kammer ausgelösten Entladungen proportional der innerhalb des in der Nähe der Spitze befindlichen empfindlichen Gebietes absorbierten Anzahl von Lichtquanten. Im Grenzfall, wenn dieses empfindliche Gebiet sehr klein ist, würde also die ausgelöste Anzahl von Entladungen dem Produkt der eintretenden Anzahl der Lichtquanten und ihrem Absorptionskoeffizienten proportional sein.

Bei der Ausführung der Versuche wurde der neue Hochvakuumspektrograph von Siegbahn[1]) verwendet. Das Verfahren bei den Messungen habe ich früher beschrieben[2]). Als Gitter diente ein Quarzkristall; die Spaltweiten in dem Spektrograph und in der Kammer waren bzw. 0,09 und 0,17 mm.

Wie aus den erhaltenen Kurven, von welchen einige in der Fig. 1 wiedergegeben sind, ersichtlich ist, haben diese beiden Linien bei jedem Element dieselbe Breite. Als ein Maß der Linienintensitäten kann man also die Maximumordinaten der Linien entsprechender Kurventeile betrachten, wenn der von der kontinuierlichen Strahlung verursachte Aus-

[1]) Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235, 1926.
[2]) ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

schlag abgezogen worden ist. Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messungen, wobei die Intensität von β_3 gleich 100 gesetzt ist. Bei den verschiedenen Messungen wurden Antikathodenspannungen

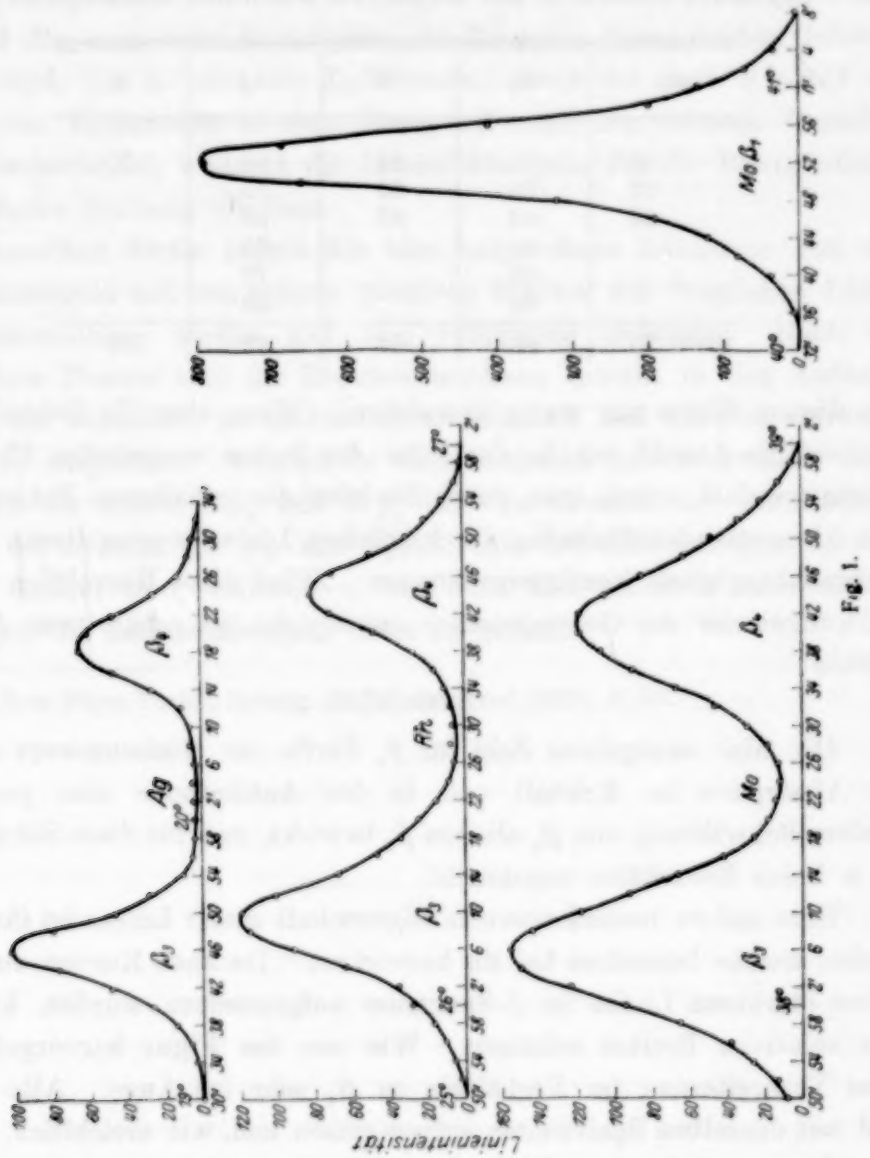


Fig. 1.

von 8 bis 14 kV angelegt, aber keine Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Spannung gefunden.

Wie ersichtlich, scheinen diese beiden Linien nicht das Intensitätsverhältnis 2 : 1, sondern vielmehr 3 : 2 zu haben. Die genauesten Messungen sind die an Mo und Rh, weil die hohen Schmelzpunkte dieser Metalle eine ziemlich große Stromstärke durch das Röntgenrohr und also größere Strahlungsenergie zuließen, ohne daß die emittierende Substanz

zufloß oder sich ein Krater bildete. Wird aus allen Messungen bei sämtlichen Metallen das Mittel genommen, so erhält man für β_4 die Zahl $65{,}2 \pm 0{,}9$. Zufolge der kleinen Wellenlängendifferenz der beiden Linien dürfte, wie oben bemerkt wurde, das wahre Intensitätsverhältnis

Mo	Rh	Pd	Ag	Sn
68	66	64	64	70
72	65	66	55	
69	64	63	58	
	64		65	
	68		72	
	66		59	
Mittel 70	66	64	62	70

von diesem Werte nur wenig abweichen. Wenn aber die Geigerkammer nur auf die Anzahl der in der Nähe der Spitze ausgelösten Photoelektronen reagiert, würde man durch Division der erhaltenen Zahlen durch den Absorptionskoeffizienten der fraglichen Linien wegen dieser Wellenlängenabhängigkeit korrigieren können. Wird diese Korrektion für die Wirkungsweise der Geigerkammer angebracht, so erhält man das Verhältnis

$$100 : 63{,}3.$$

Die hier angegebene Zahl für β_4 dürfte ein Minimumwert sein, da die Absorption im Kristall und in der Antikathode eine prozentual größere Schwächung von β_4 als von β_3 bewirkt, und für diese Schwächung ist ja keine Korrektion angebracht.

Eine andere bemerkenswerte Eigenschaft dieser Linien ist ihre große Breite, welche besonders bei Mo hervortrat. Da auch Kurven von sämtlichen stärkeren Linien im *L*-Spektrum aufgenommen wurden, kann ich ihre relativen Breiten schätzen. Wie aus der Figur hervorgeht, fällt diese Verbreiterung im Verhältnis zu β_1 sehr ins Auge. Alle Kurven sind mit denselben Spaltweiten aufgenommen und, wie ersichtlich, werden diese Linien mit längeren Wellenlängen breiter, nicht nur absolut, sondern auch im Verhältnis zur Breite von β_1. Wird die Halbwertbreite von β_1 gleich 1 gesetzt, so wird dieselbe Größe für die Linien β_3 und β_4 bei Ag und Pd 1,45, bei Rh 1,6 und bei Mo 1,8. Die Linien l und η wurden noch unschärfer gefunden, indem ihre Halbwertbreiten etwa 2,8 betrugen.

Daß die beiden Linien β_3, β_4 nicht das theoretische Intensitätsverhältnis haben, ist um so bemerkenswerter, als, wie Allison und Armstrong bei Mo gefunden haben, die beiden Komponenten des $K\beta_1$-

Dubletts das „richtige Intensitätsverhältnis“ 2 : 1 haben, was auch Seljakov und Krasnikov[1]) aus Photometerregistrierungen bei Mn festgestellt haben. Sowohl dieses letzterwähnte Dublett als das Dublett $L\beta_3$, β_4 entsprechen nämlich Übergängen von denselben Anfangsniveaus, M_{III} und M_{II} nach zwei Endniveaus, die für jedes dieser beiden Dubletts einfach sind, die K- und die L_I-Niveaus. Auch ist nach Stoner die Anzahl der Elektronen in den Röntgenniveaus den inneren Quantenzahlen proportional, wodurch die Intensitätsregeln für die Röntgenlinien eine einfache Deutung erhalten.

Vermutlich dürfte jedoch die hier besprochene Ausnahme von den Intensitätsregeln mit den relativ größeren Breiten der fraglichen Linien im Zusammenhang stehen und also Störungen andeuten. Nach der Bohrschen Theorie sind die Elektronenbahnen sowohl in den Anfangsniveaus als besonders im Endniveau exzentrisch und dadurch stärkeren Störungen ausgesetzt. Wie ich in einer früheren Arbeit erwähnt habe, sind auch die Linien $L\beta_2$ und $L\gamma_1$ bei den Elementen der Palladiumgruppe, bei welchen die N_V- und N_{IV}-Niveaus mit Elektronen nicht vollständig besetzt sind, verbreitert, und auch hier scheinen nach meinen Messungen die Intensitätsregeln nicht zu gelten.

[1]) Rep. Phys.-Techn. Roentg. Inst. Leningrad 1926, S. 62.

Zum Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes.

Von **Franz Simon** in Berlin.

(Eingegangen am 21. Januar 1927.)

Es wird gezeigt, daß auch mit Hilfe derjenigen gehemmten Systeme, für die die Entropieunterschiede am absoluten Nullpunkt nicht verschwinden, eine Erreichung des absoluten Nullpunktes dem Wesen der Sache nach ausgeschlossen ist. Der Satz von der Unerreichbarkeit dieser Temperatur gilt somit in allen Fällen. Das Nernstsche Theorem kann auch folgendermaßen formuliert werden: Am absoluten Nullpunkt verschwinden die Entropieunterschiede zwischen allen den Zuständen eines Systems, zwischen denen ein reversibler Übergang auch bei den tiefsten Temperaturen prinzipiell möglich ist.

Bekanntlich folgt aus dem Verschwinden der Entropiedifferenzen zwischen beliebigen Zuständen eines Systems am absoluten Nullpunkt (N. P.) der Satz von der Unerreichbarkeit dieser Temperatur [1]), so daß man ihn gemeinsam mit dem durch die Erfahrung bestätigten Nullwerden der spezifischen Wärmen als Ausdruck des Nernstschen Theorems ansehen kann. Nun hatte sich herausgestellt [2]), daß bei gewissen gehemmten Systemen zwar die spezifischen Wärmen, nicht aber die Entropiedifferenzen am N. P. verschwinden, und man könnte daher zunächst der Meinung sein, daß mit Hilfe derartiger Systeme der N. P. erreichbar ist. Verfasser [3]) hatte jedoch schon früher darauf hingewiesen, daß dies nicht der Fall ist, und der Beweis dafür soll im folgenden gegeben werden.

Die Prozesse, für die an der erwähnten Stelle experimentell ein Nichtverschwinden der Entropiedifferenzen gezeigt war, sind der Übergang einer kristallisierten Phase in die unterkühlte amorphe und der zweier getrennter Phasen in die unterkühlte Lösung, und zwar bleibt die Entropie der amorphen Phase bzw. der Lösung, die übrigens prinzipiell bei tiefen Temperaturen instabil sind, größer als die des Kristalls bzw. der getrennten Phasen. Der Überschuß der Entropie ist, wie früher näher ausgeführt wurde, dadurch bedingt, daß die betreffenden Zustände im Zustand der Unordnung eingefroren sind. Der Übergang zwischen dem Gebiet, in dem sich der dem inneren thermischen Gleich-

---

[1]) W. Nernst, Berl. Ber. vom 1. Februar 1912. Siehe auch W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1917, S. 72, ferner Bennewitz, Handb. d. Phys. IX, S. 172, 1926.

[2]) F. Simon, Handb. d. Phys. X, S. 392 ff., Berlin 1926, und F. Simon und F. Lange, ZS. f. Phys. **38**, 227, 1926.

[3]) Handb. d. Phys. X, S. 398.

gewicht entsprechende Zustand, der dabei gegenüber einer anderen Modifikation der Substanz instabil sein kann, schnell einstellt, und einem Gebiet, in dem dies mit größenordnungsmäßig verringerter Geschwindigkeit vor sich geht, findet in den beobachteten Fällen in einem sehr engen Temperaturgebiet statt (Einfriertemperatur), so daß die der Einfriertemperatur entsprechende Molekülanordnung bis zum N. P. erhalten bleibt. Zur Erläuterung möge noch betont werden, daß die Einfriertemperatur bei einer Flüssigkeit beispielsweise nicht etwa mit der Schmelztemperatur identisch ist, beim Glycerin liegt sie etwa 100° unterhalb der letzteren. Man kann vielmehr sagen, daß bei der Einfriertemperatur der kontinuierliche Übergang der unterkühlten Flüssigkeit zum harten Glas stattfindet. Auf die hierbei auftretenden Erscheinungen werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Wir wollen jetzt versuchen, mit Hilfe eines derartigen gehemmten Systems, den N. P. zu erreichen. Dazu ist es notwendig, beide Zustände des Systems reversibel ineinander überzuführen, man könnte dies beispielsweise durch Anwendung allseitigen Druckes oder Zuges versuchen. Wir wollen dabei voraussetzen, daß mangelnde Reaktionsgeschwindigkeit kein Grund für die Nichtdurchführbarkeit des Prozesses sein soll, daß vielmehr alle Einstellgeschwindigkeiten durch Verwendung positiver und negativer Katalysatoren beliebig geregelt werden können. Die Richtung, in der der Prozeß geleitet werden muß, ist die des Übergangs in den Zustand der größeren Entropie, da dann Wärme absorbiert wird, in unserem Falle müßten wir also den reversiblen Übergang zur amorphen Phase bzw. zur Lösung vornehmen. Ein reversibler Übergang unterhalb der Einfriertemperatur ist aber nicht möglich. Es sind nämlich keine Kräfte denkbar, die das System in einen Unordnungszustand überführen könnten, dessen Unordnungsgrad einer ganz anderen Temperatur entspricht[1]) — der Einfriertemperatur —, und der bei tiefen Temperaturen überhaupt nur existierte — bei der Messung der spezifischen Wärmen z. B. —, weil er durch eine Reaktionsverzögerung unterhalb der Einfriertemperatur erhalten blieb[2]). Da nun aber das Nichtverschwinden der Entropiedifferenzen in dem System auch nur von der durch Reaktionsverzögerung erhaltenen Unordnung herrührte, so sehen wir, daß

[1]) Die dem thermischen Gleichgewicht entsprechende Molekülanordnung muß immer temperaturabhängig sein; vgl. dazu O. Stern, Ann. d. Phys. **49**, 823, 1916.

[2]) Beim Übergang in einen gehemmten „Ordnungszustand" liegen die Verhältnisse ganz anders. So ist ein Übergang einer Kristallmodifikation in eine andere instabile z. B. durchaus denkbar. In diesem Falle verschwinden ja aber auch die Entropiedifferenzen.

beide Erscheinungen (Nichtverschwinden der Entropiedifferenzen und Unmöglichkeit des reversiblen Übergangs unterhalb der Einfriertemperatur) die gleiche Wurzel haben, und damit ist bewiesen, daß auch mit Hilfe solcher Systeme der N. P. nicht erreicht werden kann [1]).

In der oben erwähnten Arbeit war das bisherige experimentelle Material zum Nernstschen Theorem im Anschluß an die theoretischen Betrachtungen von Planck, Einstein, Stern, Herzfeld und Schottky in der Weise zusammengefaßt worden, daß ein Nichtverschwinden der Entropiedifferenzen am N. P. nur bei gehemmten Systemen auftritt, und zwar dann, wenn durch die Hemmung ein Unordnungszustand erhalten bleibt. Als solche Systeme sind bisher bekannt: unterkühlte Flüssigkeiten, Lösungen und Mischkristalle, ferner kämen auch noch chemisch einheitliche Kristalle dann in Betracht, wenn in ihnen die Atome bzw. Moleküle mehrerer energetisch fast gleichwertiger Anordnungen [2]) fähig sind und eine Reaktionsverzögerung die Einstellung auf die Anordnung kleinster Energie bei tiefen Temperaturen verhindert. Hierbei haben wir die Existenzmöglichkeit für einen ungeordneten Zustand am N. P., der nicht durch eine Hemmung, sondern durch das Auftreten ungleicher Quantengewichte der verschiedenen Zustände eines Systems bedingt ist, verneint, einmal, weil bisher kein experimenteller Beweis dafür erbracht ist, hauptsächlich aber, weil dies aus theoretischen Gründen äußerst unwahrscheinlich ist [3]). Sollte eine Lösung oder eine Flüssigkeit [4]) auch noch bei tiefsten Temperaturen in einem nicht gehemmten Zustande existenzfähig sein, dann müßte sie schließlich auch in einen Zustand verschwindender Entropie, d. h. in einen geordneten

---

[1]) Der Beweis läßt sich natürlich auch führen, wenn das Einfrieren nicht in einem engen, sondern in einem sehr ausgedehnten Temperaturbereich vor sich geht.

[2]) Siehe dazu F. Simon, Berl. Ber. 1926, S. 477.

[3]) Siehe dazu die nähere Diskussion in Handbuch, S. 397. Ferner beachte man in diesem Zusammenhange Paulis Verbot äquivalenter Bahnen.

[4]) Ein derartiger Fall scheint beim flüssigen Helium vorzuliegen. Ob dieses bei der tiefsten Meßtemperatur (etwa 1° abs.) schon entartet ist, läßt sich nicht sicher entscheiden. Hier möge folgender Hinweis gebracht werden: Ist das flüssige Helium schon entartet, dann folgt aus dem Nernstschen Theorem, daß der Temperaturkoeffizient des Schmelzdrucks Null sein muß. Kurz oberhalb des Entartungsgebietes müßte er die Größenordnung 10 Atm./Grad annehmen, wenn man mit einem Entropieunterschied von etwa 1 cal/Grad mol rechnet, wie er experimentell beim Quarz und Glycerin gefunden wurde. Keesoms Messungen zeigen nun in der Tat ein sehr starkes Fallen dieses Koeffizienten mit der Temperatur, so ist er bei 4^0 und $3^0 = 50$, bei $2^0 = 25$, bei $1{,}5^0 = 10$ Atm./Grad. Ob wir hier schon im Entartungsgebiet sind, kann aber ohne weitere Messungen, insbesondere

Zustand, übergehen. Für feste Lösungen hat dies Stern[1]) des näheren dargelegt. Bei den Flüssigkeiten müssen wir entsprechend der „Gasentartung“ eine „Flüssigkeitsentartung“ annehmen.

Von diesem Standpunkte aus können wir jetzt also behaupten, daß der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes in jedem Falle gilt[2]). Nach den vorhergehenden Ausführungen können wir daher das Nernstsche Theorem auch in folgender Form aussprechen: Am absoluten Nullpunkt verschwinden die Entropieunterschiede zwischen allen den Zuständen eines Systems, zwischen denen ein reversibler Übergang auch bei den tiefsten Temperaturen prinzipiell möglich ist.

---

der Volumenänderungen und der Kompressibilitäten noch nicht entschieden werden. Das von Kamerlingh Onnes beobachtete Dichtemaximum des flüssigen Heliums bei 2,3° spricht vielleicht für eine Entartung. In diesem Zusammenhange wäre eine Untersuchung der vom flüssigen Helium abgebeugten Röntgenstrahlung von großem Interesse.

[1]) O. Stern, Ann. d. Phys. **40**, 823, 1916.

[2]) Durch die obigen Ausführungen fallen auch die Bedenken, die Einstein auf dem Kongreß Solvay 1913 (Paris 1921, S. 296) gerade in Hinblick auf die Lösungen gegen die Erhebung dieses Satzes zum Postulat vorgebracht hat.

Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Cadmium-, Kalium-, Natrium- und Quecksilberjodid in Alkohol- und Acetonlösungen durch Jodzusätze[1]).

Von **E. Thönnessen** in Münster i. W.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1927.)

Wie H. Bruns bewiesen hat, wird die Leitfähigkeit von wässerigen KJ-Lösungen durch Jodzusatz erniedrigt. Es erklärt sich dies, wie schon M. Le Blanc und Noyes ausgesprochen haben, dadurch, daß sich an das negative Jodion Jodmoleküle anlagern, wodurch die Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit herabgesetzt wird. Wie H. Bruns weiter fand, erhöhen dagegen Jodzusätze die Leitfähigkeit von wässerigen CdJ_2-Lösungen. Da auch in diesem Falle sich sicherlich schwerer bewegliche Ionen, wie J_3, J_5 usw., bilden, so kann die Zunahme der Leitfähigkeit nur von einer Vergrößerung der Ionenzahl herrühren. Es wird nun in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, daß schon verhältnismäßig geringe Jodzusätze die Leitfähigkeit von CdJ_2, KJ, HgJ_2 und NaJ in Alkoholen und Aceton stark steigern. Da sich dies ebenfalls nur auf eine Vergrößerung der Ionenzahl zurückführen läßt, so müssen diese Lösungen vor dem Jodzusatz unzersetzte (und vielleicht auch komplexe) Moleküle enthalten. Die Versuche sprechen deshalb entschieden gegen die in letzter Zeit ziemlich allgemein angenommene Hypothese der vollständigen Dissoziation der sogenannten starken Elektrolyte.

§ 1. **Einleitung.** Aus der Tatsache, daß Jodzusatz den Gefrierpunkt der wässerigen KJ-Lösungen kaum verändert, schlossen M. Le Blanc und Noyes[2]), daß sich alles gelöste Jod mit dem Jodkalium verbindet. Aus der starken Verminderung der Leitfähigkeit nach Zusatz von Jod zogen diese Forscher weiter den Schluß, daß sich das Jod mit dem Jodion vereinigt, wodurch dessen Beweglichkeit und damit auch die Leitfähigkeit der Lösung herabgesetzt wird.

Wie H. Bruns[3]) fand, verhalten sich die wässerigen Jodcadmiumlösungen gerade entgegengesetzt insofern, als Jodzusatz die Leitfähigkeit im allgemeinen vergrößert. Um diese Tatsache zu erklären, geht H. Bruns von einer Theorie von G. C. Schmidt[4]) aus. Die wässerige Lösung von Cadmiumjodid enthält nicht nur CdJ_2-Molekeln, die sich in Cd^+ und J_2^- dissoziieren, sondern auch Molekeln von der Zusammensetzung Cd_3J_6, die sich nach dem Schema spalten:

$$Cd^+ \quad \text{und} \quad Cd_2J_6^-.$$

---

[1]) Gekürzte Dissertation, Münster i. W.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **6**, 401, 1890.
[3]) ZS. f. Phys. **34**, 751—765, 1925.
[4]) Ann. d. Phys. **75**, 337, 1924.

In konzentrierteren Lösungen haben wir sogar noch größere Aggregate, wie Cd_4J_8, Cd_5J_{10} oder allgemein $(CdJ_2)_n$, die sich spalten in

$$Cd^+(Cd_3J_8)^-, \quad Cd^+(Cd_4J_{10})^-, \quad Cd^+(Cd_{n-1}J_{2n})^-.$$

Offenbar sind es die Komplexvalenzen, welche diese großen Gebilde zusammenhalten. Fügt man nun einen Stoff hinzu, der Komplexe mit dem $(CdJ_2)_n$ zu bilden vermag, z. B. Jod, so werden die Komplexvalenzen des Salzes sich nicht mehr gegenseitig sättigen, sondern sich an dem Jod betätigen. Es zerfällt somit der Komplex durch Aufnahme von Jod nach dem Schema

$$((CdJ_2)_{n/2}\overline{=}(CdJ_2)_{n/2}) + 2J_2 = 2(CdJ_2)_{n/2}\overline{=}J_2.$$

Indem jedes einzelne Aggregat $(CdJ_2)_{n/2}\overline{=}J_2$ in Cd^+ und den negativ geladenen Rest zerfällt, entstehen doppelt so viele Ionen; damit nimmt die Leitfähigkeit zu. Unabhängig von jeder Theorie zeigen die Versuche von Bruns, daß Jodzusatz die Leitfähigkeit von jedenfalls sehr stark dissoziierten Stoffen herabsetzt, die von nicht vollständig dissoziierten Salzen dagegen vergrößert. Wir können also umgekehrt schließen: Vergrößert Jodzusatz die Leitfähigkeit, so nimmt die Zahl der Ionen zu. Ist dies der Fall, dann kann das Salz vor dem Jodzusatz nicht vollständig dissoziiert sein. Wir haben daher in der Wirkung von Jodzusatz auf die Leitfähigkeit ein Kennzeichen, um zu entscheiden, ob ein Salz vollständig zerfallen war oder nicht.

Unter diesem Gesichtspunkt habe ich auf Veranlassung und unter Mitwirkung von Herrn Geh.-Rat Gerhard Schmidt die Leitfähigkeit von CdJ_2, KJ, HgJ_2 und NaJ in Methyl- und Amylalkohol und in Aceton untersucht.

§ 2. Die Substanzen. Die Substanzen waren von Kahlbaum und Merck als „purissima" bezogen. Sie wurden vor der Verwendung noch einer sorgfältigen Reinigung unterzogen. Behufs Entwässerung des Methyalkohols, der sich bei einer Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ als 2 proz. und mehr wasserhaltig erwies, ließ ich ihn tagelang über reinem, trockenem Kalk stehen, wobei dieser ein- bis zweimal erneuert wurde. Hierbei trat allerdings ein Verlust von etwa 25 Proz. ein. Die Leitfähigkeit des sorgfältig abdestillierten Alkohols sank auf etwa 4 bis $5 \cdot 10^{-6}$, was einem Wassergehalt von 0,3 bis 0,5 Proz. entspricht. Dieser schon recht brauchbare Wert konnte noch weiter herabgesetzt werden nach einer von N. Bjerrum angegebenen Methode[1]), die in folgendem

[1]) Chem. Ber. **56**, 894, 1923.

besteht: Der über Kalk vorbehandelte Methylalkohol wurde, sorgfältig vor jeder Berührung mit Luft geschützt, über frisch geschmirgeltes Magnesiumband gesetzt. Bei weniger als 1 Proz. Wassergehalt des Alkohols bildet sich unter Absorption des Wassers ein Methylat, während Wasserstoffgas entweicht. Nach vorsichtiger, wiederholter Abdestillation ergab sich eine Leitfähigkeit des Methylalkohols von etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$, die der gut gereinigten Wassers und einem Wassergehalt von etwa 0,1 bis 0,2 Proz. entspricht. Um noch bessere Resultate zu erzielen, hätte man überaus umständliche Anordnungen und Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation und beim Herstellen und Umfüllen der Lösungen anwenden müssen. Ich habe davon abgesehen, da die erhaltenen Resultate durch die Gegenwart dieses geringen Wassergehalts nur unwesentlich modifiziert werden. Um beim Herstellen, Umfüllen der Lösungen usw. den Zutritt der Luft möglichst hintanzuhalten, wurden alkoholgetränkte Wattebausche über die Stellen gehalten, wo die Flasche mit der Luft in Berührung stand, die durch Verdampfen den Zutritt feuchter Luft verhinderten.

Einfacher und leichter gestaltete sich die Behandlung von Amylalkohol und Aceton. Es genügte, sich auf eine vorsichtige, wiederholte Destillation des als „purissimum" bezogenen Materials zu beschränken, um die Leitfähigkeit in die siebente bzw. achte Dezimale hinabzudrücken, ein für die Versuche durchaus genügender Wert.

Große Sorgfalt wurde auch auf möglichste Reinheit der benutzten Salze gelegt. Die von Kahlbaum und Merck bezogenen Salze wurden ein oder mehrmals umkristallisiert. Ein geringer Rest mechanischer Verunreinigung zeigte sich sofort dadurch an, daß die Alkohollösung getrübt war. Die benutzten Lösungen waren wasserklar.

Für eine Versuchsreihe, d. h. für eine bestimmte Konzentration mit sukzessiv gesteigerten Jodzusätzen, wurde ein und dasselbe Präparat genommen. Für eine andere Konzentration wurde die Lösung stets neu hergestellt, damit die durch längeres Stehen sich ergebende Erhöhung der Leitfähigkeit möglichst gering blieb.

Die Herstellung und Aufbewahrung der verschiedenen Konzentrationen geschah in kleinen, mit eingeschliffenen Glasstöpseln möglichst luftdicht verschlossenen Tarierfläschchen. Die Stärke der Konzentration wurde durch genaue Wägungen bestimmt. Daß die Lösungen wie auch das Jod möglichst vor Licht und Luft geschützt wurden, bedarf kaum der Erwähnung.

§ 3. Versuchsanordnung. Die Leitfähigkeitsmessungen geschahen nach der bewährten Methode von Kohlrausch[1]) mit 1000teiliger Walzenbrücke und Hörtelephon. Der auf 0,1 bis 180000 Ohm einstellbare Widerstand sowie die Walzenbrücke waren nach Normalwiderständen geeicht und korrigiert.

Als Gefäße zur Aufnahme und Bestimmung der Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen kamen im wesentlichen drei zur Anwendung, die alle aus Jenaer Normalglas hergestellt, mit blanken oder platinierten Platinelektroden versehen und vor den endgültigen Messungen längere Zeit mit der jeweiligen Lösung ausgelaugt waren. Um die zu messenden Widerstände in normalen Grenzen, 50 bis 2000 Ohm, halten zu können und so ein gutes Tonminimum zu erzielen, wurde

1. für sehr kleine Leitfähigkeiten, wie sie z. B. bei den reinen Lösungsmitteln auftraten, ein mit unplatinierten, ziemlich großen und einander nahe gegenüberstehenden Elektroden versehenes Gefäß[2]) mit der Widerstandskapazität $C = 0{,}0529$ benutzt. Daß bei ganz geringen Leitfähigkeiten trotzdem das Tonminimum im Telephon etwas verschwommen blieb, verschlug nicht viel, da der Fehler in die nächste, von vornherein unsichere Dezimale rückte.

2. Für mittlere Leitfähigkeiten kam ein mit platinierten Elektroden versehenes Gefäß[3]) mit der Kapazität $C = 0{,}1395$ in Anwendung.

3. Für größere Leitfähigkeiten, wie sie z. B. in den stark konzentrierten Lösungen auftraten, erwies sich ein Gefäß mit verschiebbaren Elektroden[4]), also veränderlicher Kapazität von etwa $C = 3$ bis 30, als sehr brauchbar. Zum Ein- und Nachfüllen der Lösungen oder von Jod waren seitlich kurze Glasröhrchen angesetzt, damit nicht jedesmal eine Neueinstellung der Elektroden zu erfolgen brauchte. Im übrigen zeigten einige entsprechende Vorversuche, daß die Einstellung der Elektroden auf die fein kalibrierten Marken genügend genau erreicht werden konnte.

Zur schnellen vorläufigen Messung von Leitfähigkeiten leistete dann noch ein Tauchelektrodengefäß[5]) mit der Kapazität $C = 0{,}43$ gute Dienste.

---

[1]) Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916, 2. Aufl.
[2]) B. Völlmer, Wied. Ann. **52**, 333 (Fig. 2), 1894.
[3]) Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916, S. 14 Fig. 2a.
[4]) Dieselben, ebenda, S. 20, Fig. 17.
[5]) Dieselben, ebenda, S. 19, Fig. 15.

Die Verbindung vom Leitfähigkeitsgefäß über die Walzenbrücke zum Widerstand war durch dicke, möglichst gleich lange Kupferdrähte hergestellt. Quecksilberbäder stellten den einwandfreien Kontakt zwischen den Elektroden und Kupferdrähten sicher. So konnte dieser Teil der Leitung praktisch als widerstandslos angesehen werden. Um eine möglichst ausgeglichene Temperatur zu erhalten, standen die Gefäße mit den Lösungen in einem Wasserbade, das von zwei Schaufelrädern dauernd stark umgerührt wurde. Ein bis auf Zehntelgrad geeichtes Thermometer gestattete, die Temperatur des Bades bzw. der Lösung selbst abzulesen. Vor der Messung wurde die Temperatur einige Minuten konstant gehalten, die Gefäße selbst geschüttelt und dann noch die Leitfähigkeit aus fünf bis sechs Ablesungen bei verschiedenen Vergleichswiderständen durch Mittelung errechnet. Es ergaben sich bei den entscheidenden Versuchen durch scharfes Tonminimum genaue, mit wenigen, weiter unten noch zu besprechenden Ausnahmen einwandfrei rekapitulierbare Werte.

Die spezifischen Gewichte wurden mit einem Pyknometer von der Sprengel-Ostwaldschen Form bei je drei bis vier verschiedenen Temperaturen ermittelt und für die in den Tabellen angegebenen Wärmegrade durch graphische Interpolation errechnet. Daß dies Verfahren ohne Bedenken war, zeigte sich aus dem genau geradlinigen Verlauf der Kurven mit spezifischem Gewicht als Abszisse und der Temperatur als Ordinate. Eine Kontrolle durch Vergleich mit bisher in der Literatur mitgeteilten Werten war nur in wenigen Fällen möglich, zeigte aber befriedigende Übereinstimmung [1]).

§ 4. Fehlerquellen und Fehlergrenzen. Vorversuche. Als Fehlerquellen kamen hauptsächlich in Betracht:

1. Verunreinigung des Lösungsmittels, insbesondere der Wassergehalt des Methylalkohols. Dadurch wird die Leitfähigkeit sowohl des Lösungsmittels als auch der Lösung selbst erhöht. Da sich ein vollständiger Abschluß der Lösungen von der Atmosphäre während der Versuchsdauer nicht durchführen ließ, mußte mit einer gewissen Fehlerhaftigkeit des Resultats gerechnet werden. Doch zeigten einige entsprechende Vorversuche, wobei die Lösungsmittel wie auch die Salzlösungen absichtlich mit der Luft in Berührung gebracht bzw. mit Wasser bis zu 1 Proz. versetzt wurden, daß die so herbeigeführte Leitfähigkeitsänderung

[1]) Vgl. z. B. Völlmer, Wied. Ann. **52**, 345, 1894, wo für eine 3,61 proz. Lösung von KJ in CH_3OH $s_{18} = 0{,}8174$ angegeben ist. Das paßt gut zu meinen Werten, wo z. B. für eine Konzentration von 5,09 Proz. $s_{18} = 0{,}8313$, von 9,057 Proz. $s_{18} = 0{,}8545$ ist.

kaum in eine andere Dezimale hineinführte und durchweg mindestens zwei Dezimalen unter der durch den Versuch selbst bedingten Leitfähigkeit lag. So ist wohl anzunehmen, daß qualitativ die Ergebnisse nicht beeinträchtigt wurden.

2. Eine Verunreinigung der gelösten Salze sowie des zugesetzten Jods war durch sorgfältige Vorbehandlung dieser Substanzen möglichst ausgeschaltet. Die hiervon herrührenden, auch wohl bloß geringen Fehler kompensieren sich zudem noch, da ja wesentlich die relative Leitfähigkeit, d. h. der Leitfähigkeitsunterschied der Lösungen ohne und mit Jodzusatz in Frage kommt.

3. Meß- und Rechenfehler wurden durch sorgfältiges Eichen der Meßgeräte, durch wiederholte Nachprüfung derselben und durch Mittelung aus fünf bis sechs verschiedenen Messungen für dieselbe Leitfähigkeit möglichst unterbunden. Die gute Rekapitulierbarkeit der Ergebnisse war eine wirksame Kontrolle. Bei dem U-förmig gebogenen Leitfähigkeitsgefäß mit einstellbaren Elektroden wurden diese bei derselben Versuchsreihe möglichst unverändert gelassen. Vor jedem neuen Versuch wurden die Leitfähigkeitsgefäße eingehend durch mehrfaches Umspülen mit reinem Alkohol von irgendwelchen Jodspuren befreit.

Da die Fehlerquellen durchweg auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit hinarbeiten, so wurden verschiedentlich Lösungen ohne und mit Jodzusatz bis zur Höchstdauer einer Versuchsreihe — 48 Stunden — in der Versuchsanordnung eingeschaltet stehengelassen. Es zeigte sich, von einigen später noch gesondert zu betrachtenden Ausnahmen abgesehen, gar keine oder doch nur geringe Erhöhung der Leitfähigkeit. Es mag aber doch die verschiedentlich auffallende, leichte Krümmung der Temperaturkurven in Richtung erhöhter Leitfähigkeit von den erwähnten Fehlerquellen herrühren.

§ 5. Die Messungen. In den folgenden Tabellen bedeutet t die im Wasserbad beobachtete, stets einige Zeit konstant gehaltene Temperatur. $\varkappa$ ist die aus dem in Ohm abgelesenen Widerstand W der Lösung und der bekannten Widerstandskapazität C des Gefäßes nach der Formel

$$\varkappa = C/W$$

ermittelte Leitfähigkeit, s ist das spezifische Gewicht, P ist die Konzentration der Lösung in Gewichtsprozenten, $\Lambda = \varkappa/\eta$ ist das Äquivalentleitvermögen als Quotient aus dem eigentlichen Leitvermögen $\varkappa$ und der Äquivalentkonzentration η, wo

$$\eta_{18} = \frac{s_{18} \cdot P \cdot \frac{1}{100}}{\text{Mol.-Gew}/\text{Wertigkeit}}$$

I. 1. $CdJ_2 + CH_3OH$.

$P = 11{,}9$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}5718$. $P = 29{,}83$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 1{,}7824$.

t	$\varkappa \cdot 10^3$	s_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
	a) Ohne Zusatz.		
6,2°	2,906	0,8960	5,082
9,25	2,992	0,8922	5,232
11,45	3,050	0.8898	5,334
14,7	3,140	0,8860	5,491
18,85	3,250	0,8810	5,683
22,9	3,340	0,8762	5,841
30,85	3,510	0,8668	6,138
	$tK = 0{,}021 \cdot 10^{-3}$		
	b) 0,225 Proz. Jodzusatz.		
5,05°	3,024	0,9000	5,288
8,20	3,127	0,8927	5,468
13,25	3,280	0,8868	5,736
18,6	3,420	0,8825	5,981
24,85	3,590	0,8778	6,278
	$tK = 0{,}026 \cdot 10^{-3}$		
	c) 0,775 Proz. Jodzusatz.		
4,6°	3,265	0,9042	5,710
9	3,411	0,8998	5,965
13,95	3,560	0,8938	6,225
18,05	3,658	0,8892	6,397
23,5	3,840	0,8836	6,715
28,8	3,970	0,8780	6,942
	$tK = 0{,}029 \cdot 10^{-3}$		
	d) 2,28 Proz. Jodzusatz.		
6,5°	4,360	0,9164	7,625
9,95	4,540	0,9130	7,939
14,5	4,680	0,9066	8,184
18,5	4,840	0,9025	8,464
24,05	5.020	0,8964	8,778
34,5	5,330	0,8850	9,321
	$tK = 0{,}037 \cdot 10^{-3}$		
	e) 7,643 Proz. Jodzusatz.		
5,5°	7,120	0,9866	12,451
12,15	7,640	0,9778	13,360
14,7	7,840	0,9738	13,710
18,5	8,120	0,9694	14,200
24,15	8,530	0,9630	14,917
29,55	8,880	0,9555	15,530
	$tK = 0{,}069 \cdot 10^{-3}$		

t	$\varkappa \cdot 10^3$	s_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
	a) Ohne Jodzusatz.		
10°	6,390	1,0945	3,585
16,2	6,890	1,0862	3,866
23,9	7,480	1,0754	4,195
33,2	8,110	1,0630	4,550
39,15	8,560	1,0558	4,802
	$tK = 0{,}075 \cdot 10^{-3}$		
	b) 0,196 Proz. Jodzusatz.		
5,2°	6,040	1,1036	3,389
11,15	6,560	1,0955	3,680
19,75	7,240	1,0838	4,062
28,65	7,930	1,0720	4,449
39,9	8,540	1,0594	4,791
46,6	9,150	1,0500	5,133
	$tK = 0{,}080 \cdot 10^{-3}$		
	c) 0,872 Proz. Jodzusatz.		
3,2°	6,080	1,1130	3,411
5,15	6,250	1,1095	3,506
12	6,940	1,1000	3,894
22,15	7,660	1,0865	4,298
29	8,210	1,0775	4,606
37	8,800	1,0680	4,937
48,3	9,580	1,0550	5,375
	$tK = 0{,}082 \cdot 10^{-3}$		
	d) 2,030 Proz. Jodzusatz.		
4,4°	6,653	1,1168	3,732
12,8	7,250	1,1045	4,068
20,05	7,880	1,0956	4,421
27,05	8,510	1,0872	4,775
29,95	8,710	1,0836	4,887
37,3	9,280	1,0735	5,206
47,9	10,020	1,0638	5,609
	$tK = 0{,}088 \cdot 10^{-3}$		
	e) 6,54 Proz. Jodzusatz.		
3,8°	7,440	1,1665	4,174
14,5	8.550	1,1496	4,797
22,6	9,340	1,1378	5,240
30,25	10,120	1,1258	5,678
40,2	10,960	1,1097	6,146
	$tK = 0{,}098 \cdot 10^{-3}$		
	f) 13,55 Proz. Jodzusatz.		
3,4°	8,560	1,2330	4,802
10,7	9,512	1,2216	5,335
26,65	10,821	1,2078	6,070
28,7	11,840	1,1964	6,643
38,65	13,039	1,1804	7,316
45,3	13,760	1,1700	7,720
	$tK = 0{,}145 \cdot 10^{-3}$		

$P = 41{,}23$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 2{,}797$.

t	$\varkappa . 10^3$	ε_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa . 10^3$	ε_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
	a) Ohne Jodzusatz.				b) 0,053 Proz. Jodzusatz.		
4,4°	6,540	1,2620	2,339	4,15°	6,509	1,2615	2,326
14,3	7,650	1,2478	2,735	14,4	7,663	1,2472	2,740
20,2	8,310	1,2388	2,971	24,1	8,799	1,2338	3,146
28,2	9,240	1,2280	3,304	29,7	9,472	1,2280	3,387
37,7	10,300	1,2139	3,683	35,7	10,128	1,2198	3,622
43,2	10,900	1,2056	3,897	42,6	10,870	1,2078	3,887
		$tK = 0{,}117 . 10^{-3}$				$tK = 0{,}120 . 10^{-3}$	
	c) 0,308 Proz. Jodzusatz.				d) 2,878 Proz. Jodzusatz.		
4,15°	6,579	1,2688	2,352	5,3°	6,947	1,2906	2,484
12	7,463	1,2570	2,668	14,5	8,048	1,2778	2,878
21	8,503	1,2440	3,040	20,9	8,865	1,2676	3,170
28	9,337	1,2346	3,338	30,2	10,030	1,2535	3,586
35,6	10,210	1,2234	3,651	36,1	10,713	1,2448	3,836
44,3	11,170	1,2105	3,994	42,2	11,416	1,2360	4,082
		$tK = 0{,}123 . 10^{-3}$				$tK = 0{,}130 . 10^{-3}$	
			e) 13,66 Proz. Jodzusatz.				
5,2°	7,947	1,4066	2,841	29,8°	11,772	1,3695	4,209
12,9	9,105	1,3942	3,256	36,1	12,724	1,3610	4,550
21,5	10,699	1,3812	3,825	43,5	13,878	1,3510	4,962
						$tK = 0{,}155 . 10^{-3}$	

ist. tK ist der Temperaturkoeffizient bei 18°, der sich meistens aus dem fast geradlinigen Verlauf der Kurve als nahezu konstant für das ganze beobachtete Temperaturintervall ergab. Eine Kontrolle der gefundenen an bisher in der Literatur veröffentlichten Leitfähigkeitswerten war kaum möglich, da die Leitfähigkeit der von mir untersuchten Lösungen mit ganz wenigen Ausnahmen bisher noch nicht gemessen ist[1]).

I. Methylalkohol als Lösungsmittel.

Die eingehendsten Versuche sind für Lösungen verschiedener Konzentration von CdJ_2 und KJ in Methylalkohol (CH_3OH) gemacht worden. Die beiden jeweilig stärksten Konzentrationen, von 41,23 bzw. 13,1 Proz., nähern sich dabei schon ziemlich der Sättigungsgrenze. Es wurden zu jeder Konzentration je vier verschiedene, einmal fünf verschiedene Jodzusätze gegeben. Auch diese sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

[1]) Die von Völlmer (Wied. Ann. **52**, 345, 1894) für KJ in CH_3OH angegebenen Leitfähigkeitswerte stimmen, wie eine entsprechende Umrechnung ergibt, verhältnismäßig gut mit den meinigen überein.

I. 2. $KJ + CH_3OH$.

$P = 5{,}071$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}2539$. $P = 9{,}057$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}4891$.

t	$\varkappa \cdot 10^3$	s_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^3$	s_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
a) Ohne Jodzusatz.				**a) Ohne Jodzusatz.**			
4,1°	11,316	0,8450	44,57	4,45°	18,430	0,8730	37,68
12,1	12,592	0,8370	49,60	12,3	20,510	0,8652	41,93
20,2	13,903	0,8293	54,76	20,6	22,936	0,8568	46,89
28	15,274	0,8229	60,16	28,25	25,025	0,8492	51,16
36,3	16,532	0,8142	65,11	35,45	27,160	0,8418	55,53
45,2	18,182	0,8059	71,61	43,5	29,620	0,8340	60,56
		$tK = 0{,}168 \cdot 10^{-3}$				$tK = 0{,}280 \cdot 10^{-3}$	
b) 0,036 Proz. Jodzusatz.				**b) 0,0532 Proz. Jodzusatz.**			
3,9°	11,364	0,8455	44,76	4,25°	18,265	0,8742	37,34
12,15	12,702	0,8382	50,03	12,3	20,367	0,8660	41,64
20,2	14,049	0,8305	55,33	20,6	22,676	0,8582	46,36
28,25	15,454	0,8228	60,87	29,2	25,036	0,8495	51,19
36,15	16,869	0,8157	66,44	35,95	27,070	0,8428	55,35
44,7	18,362	0,8078	72,32	44,2	29,540	0,8348	60,40
		$tK = 0{,}172 \cdot 10^{-3}$				$tK = 0{,}276 \cdot 10^{-3}$	
c) 0,518 Proz. Jodzusatz.				**c) 1,011 Proz. Jodzusatz.**			
4,25°	11,515	0,8485	45,34	4,6°	18,460	0,8794	37,74
11,7	12,729	0,8414	50,12	12,2	20,682	0,8725	42,28
20,35	14,217	0,8332	55,98	20,4	23,015	0,8648	47,06
28,45	15,650	0,8255	61,62	28,35	25,350	0,8574	51,83
36,2	17,135	0,8184	67,47	36,4	27,750	0,8498	56,74
40,2	18,650	0,8146	71,59	44,35	30,160	0,8425	61,66
		$tK = 0{,}176 \cdot 10^{-3}$				$tK = 0{,}284 \cdot 10^{-3}$	
d) 2,384 Proz. Jodzusatz.				**d) 4,961 Proz. Jodzusatz.**			
6,35°	12,447	0,8595	49,00	5,5°	19,837	0,9118	40,56
11,8	13,390	0,8542	52,73	12,5	21,888	0,9038	44,75
20,1	14,918	0,8468	58,75	20,4	24,313	0,8950	49,71
28,5	16,340	0,8380	64,36	27,65	26,645	0,8868	54,48
36,55	18,012	0,8307	70,93	35,65	29,087	0,8775	59,47
44	19,342	0,8236	76,16	44,45	31,960	0,8682	65,34
		$tK = 0{,}18 \cdot 10^{-3}$				$tK = 0{,}306 \cdot 10^{-3}$	
e) 9,435 Proz. Jodzusatz.				**e) 13,35 Proz. Jodzusatz.**			
3,95°	12,522	0,9168	49,31	4,05°	20,635	0,9806	42,19
12,1	14,070	0,9088	55,40	12,2	23,230	0,9712	47,50
20,3	15,788	0,9005	62,17	21,55	26,380	0,9618	53,93
28,25	17,397	0,8929	68,50	28,55	28,760	0,9538	58,80
36,1	19,066	0,8852	75,07	36,45	31,605	0,9446	64,62
44,2	20,817	0,8770	81,97	44,05	34,305	0,9366	70,14
		$tK = 0{,}205 \cdot 10^{-3}$				$tK = 0{,}340 \cdot 10^{-3}$	

$P = 13{,}1$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}700$.

t	$\varkappa \cdot 10^3$	ε_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^3$	ε_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
a) Ohne Jodzusatz.				**b) 0,112 Proz. Jodzusatz.**			
4,55°	24.097	0,9000	34,43	3,8°	23,810	0,9022	34,01
13,95	27,524	0,8910	39,32	11,95	26,730	0,8945	38,19
20	29,860	0,8852	42,66	20,6	29,970	0,8862	42,81
27,9	32,730	0,8778	46,76	28,15	32,850	0,8790	46,93
36,05	35,970	0,8702	51,39	35,5	35,730	0 8734	51,04
43,65	38,270	0,8628	54,69	45	39,590	0,8630	56,56
		$tK = 0{,}379 \cdot 10^{-3}$				$tK = 0{,}382 \cdot 10^{-3}$	
c) 0,988 Proz. Jodzusatz.				**d) 8,763 Proz. Jodzusatz.**			
8,45°	25,53	0,9050	36,47	12,3°	29,20	0,9600	41,71
14,7	27,83	0,8988	39,76	21	32,92	0,9520	47,03
20,6	30,12	0,8922	43,03	29,55	36,35	0,9438	51,93
28,3	33,02	0,8838	47,17	36,65	39,46	0,9368	56,37
35,55	35,82	0,8758	51,17	44,4	42,81	0,9292	61,16
43,75	38,28	0,8672	54,80	19,25	32,07	0,9534	45,81
44,9	39,62	0,8660	56,60			$tK = 0{,}43 \cdot 10^{-3}$	
		$tK = 0{,}385 \cdot 10^{-3}$					
e) 19,96 Proz. Jodzusatz.							
9,65°	28.59	1,0670	40,84	29,25°	37,29	1,0452	53,27
13,85	30,36	1,0624	43,37	36,6	40,90	1,0372	58,43
20,8	33,44	1,0548	47,77	44,3	44,53	1,0285	63,61
						$tK = 0{,}44 \cdot 10^{-3}$	

Es zeigt sich also folgendes Bild: Cadmiumjodid hat in Methylalkohol nur etwa $^1/_4$ der Leitfähigkeit wie seine gleich stark konzentrierte wässerige Lösung[1]).

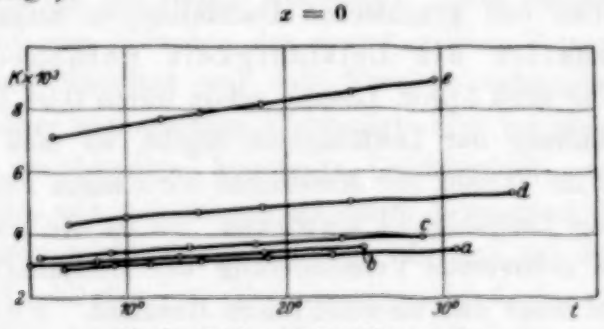


Fig. 1. $CdJ_2 + CH_3OH$. 11,9 Proz.
a ohne Jodzusatz, *b* 0,225 Proz. Jodzusatz, *c* 0,775 Proz. Jodzusatz, *d* 2,28 Proz. Jodzusatz, *e* 7,643 Proz. Jodzusatz.

Jodzusatz, selbst in ganz geringer Menge, erhöht die Leitfähigkeit merklich, mit wachsendem Prozentsatz mehr und

[1]) Vgl. H. Bruns, ZS. f. Phys. **34**, 757—759, 1925.

mehr. Absolut und relativ ist die Leitfähigkeitserhöhung am stärksten bei den verdünnten Lösungen, bei etwa 8 Proz. Jodzusatz zu einer etwa 12proz. Lösung mehr als 100 Proz.; aber auch für die fast gesättigte Lösung von $P = 41$ Proz. erhöht ein etwa 14proz. Jodzusatz die Leitfähigkeit um etwa 25 Proz.

Die Löslichkeit des Jodkaliums in Methylalkohol ist ungleich geringer als die von Jodcadmium. Sie beträgt bei einer Temperatur von 18° etwa 15 Gewichtsprozent. Die 13,1proz. Lösung kann also fast als gesättigt gelten. Die Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol ist etwa sieben- bis achtmal so groß wie die des Cadmiumjodids in gleicher Konzentration im gleichen Lösungsmittel. Das ist ungefähr dasselbe Verhältnis wie bei den wässerigen Lösungen dieser Salze[1]). Die oben an-

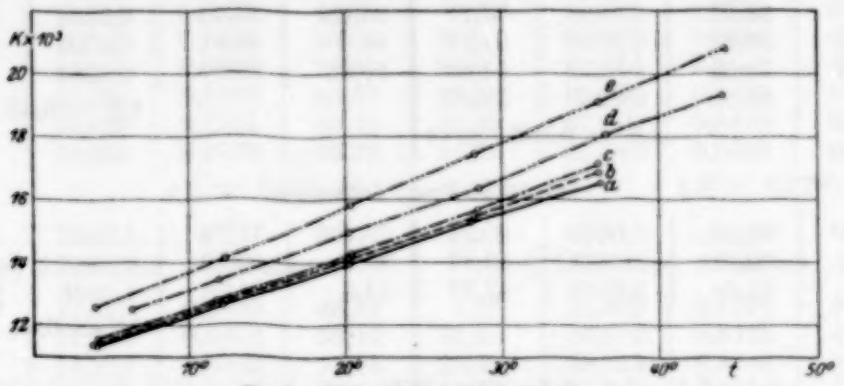


Fig. 2. KJ + CH_3OH. 5,071 Proz.
a ohne Jodzusatz, b 0,0362 Proz. Jodzusatz, c 0,518 Proz. Jodzusatz, d 2,384 Proz. Jodzusatz, e 9,435 Proz. Jodzusatz.

geführten Tabellen und graphischen Darstellungen zeigen, daß durch geringe Jodzusätze die Leitfähigkeit herabgedrückt wird. Wenn sich bei der etwa 5proz. Lösung schon durch 0,04 Proz. Jodzusatz eine kleine Erhöhung der Leitfähigkeit ergibt, so muß berücksichtigt werden, daß die im Verlauf der Messungen wirksamen Fehlerquellen auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit hinwirken. So ist die bei den stärkeren Konzentrationen auftretende Verminderung der Leitfähigkeit durch geringen Jodzusatz wohl das einwandfreiere Resultat. Für 1 Proz. und mehr Jodzusatz ergibt sich allgemein eine beträchtliche Steigerung der Leitfähigkeit mit wachsendem Jodzusatz. Doch ist sie absolut und erst recht verhältnismäßig längst nicht so groß wie bei den entsprechenden Cadmiumjodidlösungen. Die Leitfähigkeitserhöhung wächst absolut, sinkt aber prozentual mit der Konzentrations-

[1]) Vgl. H. Bruns, ZS. f. Phys. **34**, 760—762, 1925.

steigerung der Salzlösungen. Das Bild ist also in manchem anders als bei den alkoholischen Jodcadmiumlösungen, anders auch als bei den wässerigen Jodkaliumlösungen, wo Jodzusatz die Leitfähigkeit stets herabdrückt[1]).

I. 3. $HgJ_2 + CH_3OH$.

$P = 2{,}447$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}0879$.

t	$\varkappa \cdot 10^5$	s_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^5$	s_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
a) Ohne Jodzusatz.				b) 1,125 Proz. Jodzusatz.			
6,75°	0,3781	0,8275	0,0430	12,4°	1,829	0,8296	0,2081
10,4	0,3965	0,8238	0,0451	19,1	2,066	0,8233	0,2350
18,8	0,4438	0,8161	0,0505	30,3	2,585	0,8126	0,2941
24,45	0,4779	0,8107	0,0544	36,9	2,929	0,8064	0,3332
32,25	0,5318	0,8034	0,0619	30,4	2,750	0,8125	0,3128
25,15	0,4867	0,8100	0,0554	24,2	2,550	0,8184	0,2901
20	0,4557	0,8151	0,0518	16,1	2,328	0,8261	0,2648
11,5	0,4051	0,8227	0,0461				
		$tK = 0{,}0058 \cdot 10^{-5}$					
c) 4,358 Proz. Jodzusatz.							
16,0°	3,050	0,8468	0,3470	36,05°	4,333	0,8286	0,4930
21,9	3,354	0,8415	0,3816	26,30	3,945	0,8375	0,4488
31	3,974	0,8332	0,4521	17,85	3,485	0,8451	0,3965

Quecksilberjodid ist in Methylalkohol in nur ganz geringem Maße löslich, bei Zimmertemperatur zu etwa 3 Proz.[2]). Es wurde deshalb nur eine einzige Konzentration, zu etwa 2,5 Proz., untersucht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung ist sehr gering, sie ist nur etwa drei- bis viermal so groß wie die des reinen Alkohols. Durch Jodzusatz schnellt sie beträchtlich, bis zum 10fachen des ursprünglichen Betrages, in die Höhe. Doch ist dieses Resultat nur mit Vorsicht aufzunehmen. Während nämlich die bisher untersuchten Elektrolyte eine bei gleicher Temperatur von der Zeit unabhängige, konstante Leitfähigkeit zeigten, waren bei Quecksilberjodid, wie sich schon bei einem Vorversuch herausstellte, die Versuche insofern nicht rekapitulierbar, als sich mit der Zeit, auch bei völlig luftdicht schließendem Glasstöpselverschluß, eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit ergab, und zwar erst bei den mit Jod versetzten Lösungen. Die in den Tabellen angeführten Messungen sind in Zeitabständen von je etwa 3 Stunden für jede Reihe gemacht worden, so daß die mit Jod versetzte Lösung etwa $1^1/_2$ Stunde bis zur Auflösung des

[1]) Vgl. H. Bruns, ZS. f. Phys. **34**, 765, 3., 1925.

[2]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 1923, Tabelle 126d (bei 19,5° 3,06 Proz.; bei 25° 3,17 Proz.).

zugegebenen Jods (das sich hier viel schlechter als bei den alkoholischen CdJ_2- und KJ-Lösungen löste) stehenblieb und die Leitfähigkeitsmessungen dann auch noch etwa $1^1/_2$ Stunde dauerten. Die in den Tabellen bzw. Figuren wiedergegebenen Messungen lagen zeitlich in der angegebenen Zahlen- bzw. Punktfolge hintereinander. Man sieht deutlich, daß noch während der Versuchsreihe eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit eingetreten ist. Es zeigt sich also neben der durch den Jodzusatz direkt hervorgerufenen Steigerung der Leitfähigkeit noch eine allmählich verlaufende chemische Reaktion, welche ebenfalls die Leitfähigkeit vergrößert. Analoge Zeithydrolysen, selbst im Dunkeln, sind bereits öfters gefunden und untersucht worden, so z. B. von F. Kohlrausch[1]) bei Platintetrachlorid. Die bei HgJ_2 in CH_3OH sich ergebende Leitfähigkeitserhöhung durch Jodzusatz wird deshalb für das Endresultat nur mit Vorbehalt herangezogen werden.

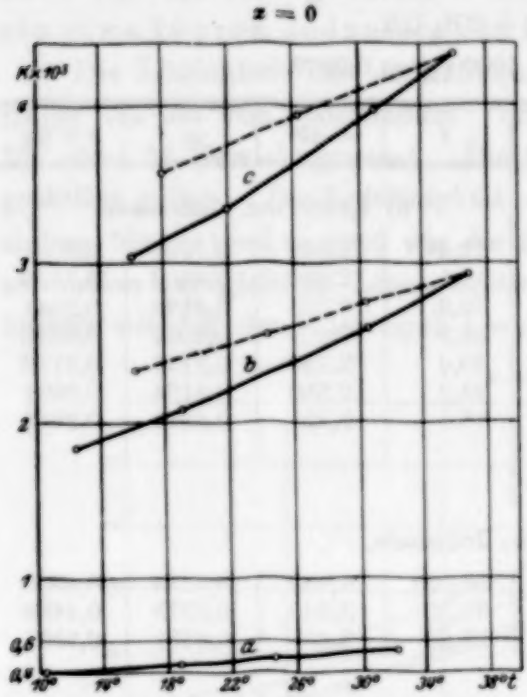


Fig. 3. $HgJ_2 + CH_3OH$. 2,447 Proz.
a ohne Jodzusatz, *b* 1,125 Proz. Jodzusatz,
c 4,358 Proz. Jodzusatz.

II. Aceton (C_3H_6O) als Lösungsmittel.

Die Eigenleitfähigkeit des verwandten Acetons war etwa $\varkappa = 1$ bis $5 \cdot 10^{-7}$. Die Löslichkeit von KJ in Aceton erwies sich als sehr gering. Deshalb wurde auch noch eine stärkere Konzentration von NaJ in Aceton untersucht. Es ergaben sich die beiden Versuchsreihen in der folgenden Tabelle.

Die Leitfähigkeit von Jodkalium in Aceton ist also trotz der geringen Konzentration ziemlich groß, fast so stark, wie eine gleich starke Lösung von KJ in Methylalkohol sie zeigt. Auch hier erhöht Jodzusatz die Leitfähigkeit ganz bedeutend, um mehr als 100 Proz. bei etwa $5^1/_2$ Proz. Jodzusatz. Allerdings fällt, wenn auch nicht so sehr

[1]) ZS. f. phys. Chem. **33**, 257—279, 1900.

II. 1. $KJ + C_3H_6O$.

$P = 1{,}602$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}0776$.

t	$\varkappa \cdot 10^3$	α_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^3$	α_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	
a) Ohne Jodzusatz.				**c_1) 5,384 Proz. Jodzusatz.**				
10,8°	5,887	0,8170	75,86	16,6°	12,55	0,8462	161,74	in umgekehrter Reihenfolge ermittelt!
16,15	6,033	0,8060	77,75	19,3	12,740	0,8409	164,04	
18,1	6,059	0,8040	78,08	23,9	12,84	0,8361	165,33	
24,5	6,187	0,7972	79,73	27,3	12,67	0,8326	163,28	
29	6,263	0,7924	80,71	33,8	13,40	0,8259	172,67	
34,5	6,336	0,7865	81,65					
	$tK = 0{,}019 \cdot 10^{-3}$			**c_2) 5,384 Proz. Jodzusatz.**				
b) 1,147 Proz. Jodzusatz.				12,2°	12,58	0,8486	162,11	eine Nacht hindurch gestanden!
11,25°	6,882	0,8202	86,68	17,6	13,13	0,8428	169,20	
18,6	7,034	0,8122	90,64	24,5	13,66	0,8355	176,02	
25,9	7,490	0,8043	96,60	32,4	14,31	0,8276	184,42	
32,35	7,699	0,7975	99,21	24,5	13,71	0,8355	176,67	noch 2 Stunden gestanden'
38,4	7,875	0,7909	103,85	18,2	13,20	0,8421	170,10	
	$tK = 0{,}035 \cdot 10^{-3}$			11,1	12,53	0,8501	161,48	

wie bei HgJ_2 in CH_3OH, die zeitliche Inkonstanz der Leitfähigkeit wieder auf, besonders in der letzten Doppelreihe mit zeitlich weit auseinander liegenden Messungen. Doch ist die sofort bei Jodzusatz eintretende Leitfähigkeitserhöhung ungleich bedeutender.

II. 2. $NaJ + C_3H_6O$.

$P = 9{,}137$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}556$.

t	$\varkappa \cdot 10^2$	α_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^2$	α_t	$\Lambda = \varkappa/\eta$
a) Ohne Jodzusatz.				**b) 0,494 Proz. Jodzusatz.**			
12,2°	2,570	0,9180	46,28	14,7°	2,560	0,9185	46,10
17,6	2,658	0,9114	47,88	18,5	2,611	0,9141	47,02
25,5	2,754	0,9015	49,60	16,5	2,579	0,9164	46,46
34,3	2,851	0,8908	51,34	12,2	2,513	0,9180	45,26
40,5	2,882	0,8840	51,90	18,2	2,602	0,9144	46,86
36,3	2,875	0,8884	51,78	25,9	2,713	0,9064	48,86
27,9	2,794	0,8986	50,32	34,3	2,801	0,8955	50,44
14,6	2,614	0,9150	47,08			$tK = 0{,}13 \cdot 10^{-3}$	
	$tK = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$						
c) 3,77 Proz. Jodzusatz.							
26,7°	3,009	0,9284	54,20	46,9°	3,339	0,9082	60,14
32,6	3,114	0,9225	56,08	23,8	2,949	0,9314	53,12
38,3	3,208	0,9170	57,78	35,7	3,174	0,9196	55,86
44,1	3,297	0,9111	59,38			$tK = 0{,}17 \cdot 10^{-3}$	

Bei der ziemlich starken Konzentration von fast 10 Gewichtsprozent des Natriumjodids in Aceton ist die Leitfähigkeit auch verhältnismäßig groß, sie übertrifft erheblich diejenige einer gleich stark konzentrierten Lösung von Jodkalium in Methylalkohol. Wir haben ein ähnliches Ergebnis wie dort: Bei kleinen Zusätzen von Jod wird die Leitfähigkeit herabgemindert, bei größeren Jodzusätzen dagegen ziemlich stark erhöht, bei nicht ganz 4 Proz. Jodzusatz um 10 Proz. Wie die Tabellen zeigen, ist hier wieder völlige zeitliche Konstanz der Leitfähigkeit und damit einwandfreies Material zur Beurteilung der Leitfähigkeitsbeeinflussung durch Jod erzielt. Da Jod in Aceton sowohl wie in Acetonlösungen sehr viel schlechter löslich ist als in Methylalkohol, konnten die zugesetzten Jodmengen nicht sehr groß genommen werden.

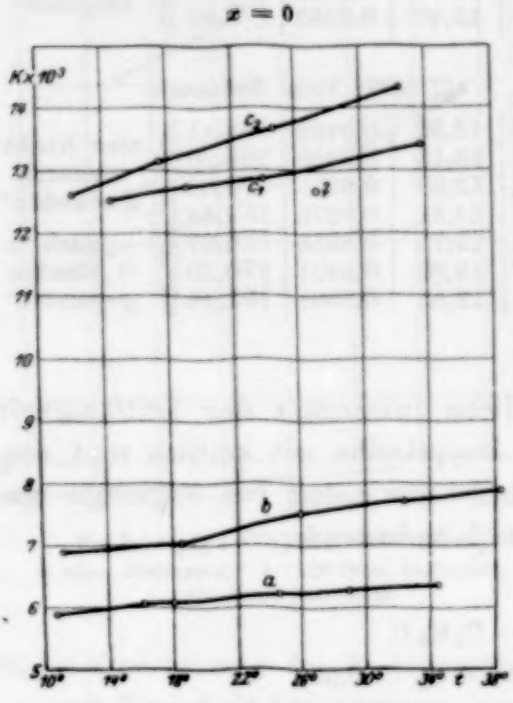


Fig. 4. $KJ + C_3H_6O$. 1,602 Proz.
a ohne Jodzusatz,
b 1,147 Proz. Jodzusatz,
c_1 5,384 Proz. Jodzusatz,
c_2 5,384 Proz. Jodzusatz,
12 Std. gestanden.

III. Amylalkohol ($C_5H_{11}OH$) als Lösungsmittel.

Ein Versuch mit einer Jodkaliumlösung in Amylalkohol schlug fehl, da KJ in $C_5H_{11}OH$ fast unlöslich ist. Dagegen gelang es, eine fast 5proz. Lösung von NaJ in Amylalkohol herzustellen. Die Eigenleitfähigkeit des durch wiederholte Destillation gereinigten Alkohols war $\varkappa_{18} = 6{,}7 \cdot 10^{-8}$, durch Jodzusatz erhöhte sie sich auf etwa $8 \cdot 10^{-8}$. Dagegen lag die Leitfähigkeit der 4,7proz. NaJ-Lösung in der vierten Dezimale. Es ergaben sich die Versuchsreihen der folgenden Tabelle.

Die Leitfähigkeit von Natriumjodid ist demnach verhältnismäßig klein. Durch Jodzusatz, der wegen der geringen Löslichkeit von Jod in Amylalkohol und seinen Salzlösungen auch nur klein sein konnte, wird die Leitfähigkeit stets heraufgesetzt. Die zeitliche Leitfähigkeitsänderung ist bei den Lösungen mit und ohne Jodzusatz kaum merklich.

III. $NaJ + C_5H_{11}OH$.

$P = 4{,}72$ Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}2657$.

t	$\varkappa \cdot 10^4$	$\varkappa_t$	$\Lambda = \varkappa/\eta$	t	$\varkappa \cdot 10^4$	$\varkappa_t$	$\Lambda = \varkappa/\eta$
a) Ohne Jodzusatz.				b) 0,124 Proz. Jodzusatz.			
11,7°	3.314	0,8487	1,247	12,6°	3,494	0,8489	1,315
19,5	4,014	0,8430	1,511	18,8	4,105	0,8443	1,545
26,8	4,720	0,8376	1,776	26,7	4,901	0,8384	1,844
32,5	5,269	0,8333	1,983	33,1	5,559	0,8337	2,092
38,6	5,883	0,8288	2,214	39	6,179	0,8294	2,325
34,6	5,506	0,8318	2,072	29,6	5,210	0,8363	1,961
27,3	4,796	0,8372	1,805				
		$tK = 0{,}084 \cdot 10^{-4}$				$tK = 0{,}101 \cdot 10^{-4}$	
c) 0,947 Proz. Jodzusatz.							
13,6°	4,317	0,8536	1,625	35,6°	7,145	0,8367	2,689
20,3	5,184	0,8485	1,951	16,4	4,706	0,8514	1,771
29,2	6,327	0,8417	2,381				
						$tK = 0{,}130 \cdot 10^{-4}$	

§ 6. Viskositätsmessungen. Wie im vorstehenden nachgewiesen ist, steigern größere Jodzusätze ausnahmslos die Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolyte. Da die Leitfähigkeit abhängt

1. von der Anzahl der Ionen und
2. von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten,

so kann die Zunahme der Leitfähigkeit herrühren von 1. oder von 2. oder von 1. und 2. zugleich. Da sich durch Hinzufügen von Jod sicher in allen Fällen wie bei den wässerigen Lösungen das schwerer bewegliche J_3^-, J_5^- usw. bildet, so kann die Zunahme der Leitfähigkeit nicht auf eine Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeiten durch den Jodzusatz zurückgeführt werden[1]). Um dies noch zu erhärten, habe ich eine Anzahl von Viskositätsmessungen durchgeführt — im allgemeinen besteht ja ein Parallelismus zwischen Viskosität und Wanderungsgeschwindigkeit. Benutzt wurde das bekannte Ostwaldsche Verfahren[2]). Ich teile die Messungen im einzelnen nicht mit. Wie von vornherein zu erwarten stand, zeigte sich durch Zusatz von Jod eine Erhöhung der Viskosität, bei reinem Alkohol nur sehr wenig, bei den Salzlösungen etwas mehr. Die Änderung der Leitfähigkeit bei Jodzusatz durch Änderung der inneren

[1]) Nach Chapman und Burgess (Journ. Chem. Soc. 85, 1305, 1904) ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions J_3 in Wasser nur ungefähr die Hälfte von der des Ions J. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen in Alkohol ist bisher nicht gemessen worden.

[2]) W. Ostwald, Stöchiometrie, 1903, S. 285 f.

Reibung kann also höchstens im Sinne einer Herabsetzung der Leitfähigkeit vor sich gehen. Die in den Versuchen der vorliegenden Arbeit fast ausnahmslos beobachtete starke Erhöhung der Leitfähigkeit durch Jodzusatz kann somit nicht auf eine Viskositätsänderung oder Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zurückgeführt werden.

§ 7. Schluß. Durch die Messungen ist folgendes nachgewiesen: Bei den Lösungen von CdJ_2 und HgJ_2 (letzteres aber nur mit Vorbehalt) in Methylalkohol, von KJ in Aceton und von NaJ in Amylalkohol bewirkt Zusatz von Jod in kleinerer Menge schon merkliche, in größerer Menge eine starke Steigerung des Leitvermögens, die bei den geringeren Konzentrationen prozentual am größten ist.

Bei den Lösungen von KJ in Methylalkohol und von NaJ in Aceton bewirkt geringer Jodzusatz eine kleine Herabsetzung, größerer Jodzusatz eine erhebliche, aber verhältnismäßig nicht so starke Erhöhung der Leitfähigkeit wie in den vorhin angeführten Fällen.

Die Vergrößerung der Viskosität der Salzlösungen durch Jodzusatz beeinflußt die Leitfähigkeit höchstens nach der negativen Seite hin, die übrigen Fehlerquellen wirken in positivem Sinne, kommen aber wegen ihrer Geringfügigkeit für die Resultate nicht in Betracht.

Auf Grund der in der Einleitung gegebenen theoretischen Betrachtungen lassen sich diese Tatsachen leicht erklären. Jodkalium in Wasser ist sehr weitgehend dissoziiert, Jodzusätze vermögen also den Dissoziationsgrad nicht (oder kaum) zu steigern. Da sich aber schwerer bewegliche Ionen wie J_3^-, J_5^- usw. bilden, nimmt die Leitfähigkeit ab. Die wässerige Lösung von Cadmiumjodid enthält zweifellos außer den Ionen $Cd^{\cdot}$ und J_2^- noch unzersetzte Moleküle CdJ_2 und komplexe Moleküle $(CdJ_2)_n$. Jod sprengt diese einfachen und komplexen Moleküle, die Zahl der Ionen nimmt zu, und da dieser Einfluß größer ist als die Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit infolge der Bildung der schweren J_3^--, J_5^-- usw. Ionen, so nimmt die Leitfähigkeit zu. Kaliumjodid in Methylalkohol und Natriumjodid in Aceton sind ebenfalls weitgehend dissoziiert. Geringe Jodmengen lagern sich an das Jodion an und bilden schwerer bewegliche J_3^--, J_4^-- usw. Ionen. Infolgedessen nimmt die Leitfähigkeit ab[1]). Größere Jodzusätze sprengen die unzersetzten bzw. komplexen Moleküle, die Zahl der Ionen nimmt zu, und die Leitfähigkeit steigt infolgedessen.

---

[1]) Analog verhalten sich verdünnte, wässerige CdJ_2-Lösungen, vgl. H. Bruns, ZS. f. Phys. **34**, 760, 1925.

Cadmiumjodid und Quecksilberjodid in Methylalkohol sind nicht so weit dissoziiert wie KJ oder NaJ. Deshalb überwiegt hier der sprengende Einfluß des Jods, und die Leitfähigkeit nimmt durch Jodzusatz stets und in außerordentlich hohem Maße zu. Kaliumjodid in Aceton und Natriumjodid in Amylalkohol sind ebenfalls nicht so weit zerfallen wie in Methylalkohol. Infolgedessen wirken Jodzusätze auch hier von vornherein stärker sprengend auf die nicht dissoziierten und komplexen Moleküle, d. h. die Zahl der Ionen nimmt zu und damit auch die Leitfähigkeit.

Die Versuche beweisen nach meiner Meinung schlagend, daß jedenfalls in den Alkohol- und Acetonlösungen die sogenannten starken Elektrolyte nicht vollständig dissoziiert sind. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß die Konstitution dieser Salze in Wasser wesentlich anders ist als z. B. in Methylalkohol. Daraus folgt dann, daß auch in wässeriger Lösung die starken Salze nicht vollständig dissoziiert sind. Meine Versuche stehen zu der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte in schärfstem Widerspruch.

Über die Richtungsverteilung der Photoelektronen.

Von G. Wentzel in Leipzig.

(Eingegangen am 25. Januar 1927.)

In der Wellenmechanik erteilt der Strahlungsdruck den Photoelektronen eine konstante Geschwindigkeit (nicht Beschleunigung) in der Strahlrichtung.

§ 1. Einleitung. Die erzwungene Schwingung, welche in einem wellenmechanischen Atom durch eine Lichtwelle erzeugt wird, ist von Schrödinger[1]) und dem Verfasser[2]) von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht worden. Schrödinger diskutierte nur das gesamte wellenmechanische Dipolmoment der erzwungenen Schwingung ψ und die von diesem emittierte sekundäre Lichtwelle, d. h. die „Streustrahlung"; der Verfasser behandelte die ψ-Schwingungen selbst im Sinne von Born als emittierte Materiewellen, d. h. als photoelektrischen Strom. In beiden Arbeiten wurde nur mit der elektrischen Wirkung der primären Lichtwelle gerechnet, während ihr magnetischer Anteil und damit der Strahlungsdruck vernachlässigt wurde. Wir wollen diese Lücke jetzt ausfüllen und im folgenden in exakter Weise das elektromagnetische Vektorpotential der Lichtwelle in die Schrödingersche Wellengleichung einsetzen[3]). Das Ergebnis weicht nur in einem Punkte wesentlich von dem früheren ab: die Photoelektronen erhalten eine additive Geschwindigkeitskomponente in der Strahlrichtung vom Betrage $\frac{h\nu}{mc}$. Das Maximum des lichtelektrischen Stromes, das nach der früheren Rechnung in die Richtung des elektrischen Lichtvektors fiel, neigt sich jetzt gegen die Strahlrichtung vor, ganz in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 2. Die Störungsrechnung. Ebenso wie Gordon (l. c.) beschreiben wir das Lichtfeld durch sein Vektorpotential

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \mathfrak{a} \cdot \cos\left[\omega t - \varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})\right], \\ \omega &= 2\pi\nu, \quad \varkappa = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.
[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926.
[3]) Nach dem Vorgang von W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926.

Die Energie eines Elektrons im Felde wäre klassisch $\frac{e}{c}(\mathfrak{A}\mathfrak{v})$; statt dessen ist in die Schrödingersche Wellengleichung die Störungsfunktion[1])

$$r(x,t) = \frac{e}{c}\left(\mathfrak{A}\cdot\frac{h}{2\pi i m}\operatorname{grad}\right)\psi$$

$$= \frac{eh}{2\pi i c m}(\mathfrak{a}\,.\operatorname{grad}\psi)\,.\cos[\omega t - \varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})] \qquad (2)$$

einzusetzen. Entwickelt man den Kosinus nach Potenzen von $\varkappa$ und führt die Störungsrechnung durch, so entspricht das erste Glied der Entwicklung ($\varkappa = 0$, $\lambda = \infty$) dem von Schrödinger berechneten rein elektrischen Anteil der Lichtwelle, das zweite Glied dem magnetischen Anteil (der Arbeit des Strahlungsdrucks); man erkennt dies am einfachsten durch Einführung der Heisenbergschen Matrizen. Es ist aber bequemer, statt nach $\varkappa$ zu entwickeln, den Faktor $e^{\pm i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}$ als Ganzes in den Ansatz für die erzwungene Schwingung w aufzunehmen; an Stelle der Schrödingerschen Formeln (10) bis (13) l. c. erhält man dann:

$$\psi = u_0 e^{\frac{2\pi i}{h}(E_0 + mc^2)t} + w(x,t), \qquad (3)$$

$$w = w_+ e^{-i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r}) + \frac{2\pi i}{h}(E_0 + mc^2 + h\nu)t}$$

$$+ w_- e^{+i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r}) + \frac{2\pi i}{h}(E_0 + mc^2 - h\nu)t} \qquad (4)$$

und durch Einsetzen in die Wellengleichung:

$$\Delta w_\pm \mp 2i\varkappa(\mathfrak{n}\,.\operatorname{grad} w_\pm) - \varkappa^2 w_\pm + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 \pm h\nu - V_0)\,w_\pm$$

$$= \frac{eh}{4\pi i c m}(\mathfrak{a}\,.\operatorname{grad} u_0). \qquad (5)$$

Zur Lösung ist die Störungsfunktion rechterhand nach den Eigenfunktionen u_k zu entwickeln. Indem wir uns auf den Fall

$$h\nu > \text{Ionisationsarbeit} \qquad (6)$$

beschränken, brauchen wir nur die kontinuierlichen Eigenfunktionen, welche den Hyperbelbahnen entsprechen, in Betracht zu ziehen:

$$\frac{eh}{4\pi i c m}(\mathfrak{a}\,.\operatorname{grad} u_0) = \int dk'\,a(k')\,u_{k'}, \qquad (7)$$

wobei wir als Integrationsvariable

$$k' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'} \qquad (8)$$

[1]) Vgl. Schrödinger, l. c., Gl. (5).

benutzen. Zugleich darf man, ohne die Allgemeinheit der Überlegungen zu gefährden, $u_{k'}$ außerhalb des Atoms ($V_0 \sim 0$) als Kugelwelle mit langsam veränderlicher Amplitudenfunktion (Kugelflächenfunktion) ansetzen:

$$u_{k'} = f(\vartheta, \varphi) \cdot \frac{e^{-ik'r}}{r}. \tag{9}$$

Setzt man nun in (5) auch $w_\pm$ als Entwicklung nach den Eigenfunktionen (9) an, so ergibt die Koeffizientenvergleichung:

$$w_{\substack{+\\(-)}} = \int dk' \frac{a(k')\, u_{k'}}{k^2 - (k'^2 + 2k'\varkappa\cos\theta + \varkappa^2)_{(-)}}, \tag{10}$$

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(E_0 + h\nu)_{(-)}}, \quad \cos\theta = \frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}{|\mathfrak{r}|}. \tag{11}$$

Der „Resonanznenner" nimmt also hier eine kompliziertere Form an; dies ist die einzige Änderung gegen Schrödingers Formel (14') l. c. [der Zähler des Integranden in (10) ist von $\varkappa$ unabhängig].

Das Integral (10) läßt sich als komplexes Integral um den Pol

$$k' = k_1 = -\varkappa\cos\theta + \sqrt{k^2 - \varkappa^2\sin^2\theta} \tag{12}$$

leicht auswerten[1]); man erhält:

$$w_+ = \frac{\pi i\, a(k_1) f(\vartheta, \varphi)}{\sqrt{k^2 - \varkappa^2\sin^2\theta}} \cdot \frac{1}{r}\, e^{-ik_1 r} \quad (w_- \sim 0) \tag{13}$$

oder, in (4) eingesetzt, mit einer neuen langsam veränderlichen Amplitudenfunktion:

$$w = F(\vartheta, \varphi) \cdot \frac{1}{r}\, e^{-ik_1 r - i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r}) + \frac{2\pi i}{h}(E_0 + mc^2 + h\nu)t}. \tag{14}$$

§ 3. Der Photoeffekt. Der Ausdruck (14) für die erzwungene Schwingung unterscheidet sich von dem früher erhaltenen ($\varkappa = 0$) hauptsächlich durch den Faktor $e^{-i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}$. Dieser Faktor besagt, daß sich die Wellenlänge der Lichtwelle $\lambda = 2\pi/\varkappa$ der Materiewelle w gewissermaßen aufprägt. In der Theorie von de Broglie-Schrödinger bedeutet dies aber einfach eine gleichförmige Translation der gesamten in w lokalisierten Materie in der Strahlrichtung mit der Geschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = \frac{h\nu}{mc} \cdot \mathfrak{n} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}} = \frac{h\nu}{mc} \cdot \mathfrak{n}. \tag{15}$$

[1]) Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926; insbesondere S. 575, 576 und 581.

In der Tat bestimmt sich der Impuls $\mathfrak{p}$ eines Elektrons durch

$$\mathfrak{p} = -\frac{h}{2\pi i}\operatorname{grad}\log\psi = \frac{h}{2\pi}\left(k_1\frac{\mathfrak{r}}{|\mathfrak{r}|} + \varkappa\mathfrak{n}\right)$$
$$= \frac{h}{2\pi}\cdot k_1\frac{\mathfrak{r}}{|\mathfrak{r}|} + \frac{h\nu}{c}\cdot\mathfrak{n}; \qquad (16)$$

$\mathfrak{p}$ ist also nicht mehr radial gerichtet, sondern besitzt eine für alle Photoelektronen gleiche Komponente in der Strahlrichtung u, die dem Impulse des primären „Lichtquants" gleich ist.

Die kinetische Energie der Photoelektronen entspricht aber trotzdem völlig dem Einsteinschen Gesetz; es ist

$$E = \frac{1}{2m}\mathfrak{p}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\cdot\frac{1}{2m}(k_1^2 + 2k_1\varkappa\cos\theta + \varkappa^2)$$

und dies ist, da ja k_1 eine Nullstelle des Nenners in (10) ist, gleich

$$\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\frac{k^2}{2m} = E_0 + h\nu,$$

wie die Lichtquantentheorie es verlangt. Man kann also sagen: die Geschwindigkeit der Photoelektronen wird durch den Strahlungsdruck wohl in ihrer Richtung, nicht aber in ihrem Betrage beeinflußt. In der Tat lehren die Experimente, daß die nach vorn und nach hinten ausgesandten Elektronen sich zwar der Zahl[1]), nicht aber der Energie[2]) nach unterscheiden.

Was die Richtungsverteilung anlangt, so wurde l. c. für den Grenzfall $\varkappa = 0$ abgeleitet, daß ein starkes Maximum der Intensität in die Richtung des elektrischen Lichtvektors $\mathfrak{E}$ fällt[3]). Auch für endliches $\varkappa$ muß die Amplitudenfunktion F in (14) ihr Maximum für $\mathfrak{r}\|\mathfrak{E}$ behalten; aber man muß bedenken, daß die Geschwindigkeit der betreffenden Elektronen jetzt nicht mehr parallel $\mathfrak{r}$ bzw. $\mathfrak{E}$ ist, sondern eine Komponente v (15) in der Strahlrichtung besitzt. Die am häufigsten vorkommende Emissionsrichtung liegt demnach in der Ebene $\mathfrak{n}$, $\mathfrak{E}$, und zwar unter einem Winkel θ' gegen die Strahlrichtung, der bestimmt ist durch

$$\cos\theta' = \frac{\varkappa}{k} = \frac{h\nu}{c}\cdot\frac{1}{\sqrt{2m(h\nu - |E_0|)}}. \qquad (17)$$

Die bisherigen Intensitätsmessungen lassen nur eine qualitative Prüfung dieser Aussage zu. Am zuverlässigsten dürften die von Bothe[4])

[1]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1, 1923.
[2]) Vgl. R. J. Piersol, Phys. Rev. **23**, 144, 1924.
[3]) Die Intensität ergab sich proportional $\cos^2(\mathfrak{E}, w)$.
[4]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **26**, 59, 1924.

mit dem Geigerschen Spitzenzähler angestellten Messungen sein; er erhielt mit etwa 60 kV effektiver Röhrenspannung Maxima durchschnittlich bei etwa $\theta' = 75^0$, was zu (17) befriedigend stimmt. Die Abhängigkeit der Asymmetrie von ν und E_0 scheint noch nicht ausreichend untersucht zu sein.

§ 4. Der Comptoneffekt. Die Translationsgeschwindigkeit v (15) ist gerade diejenige, die man nach A. H. Compton[1]) brauchen würde, um die von ihm entdeckte Wellenlängenänderung des Streulichts als Dopplereffekt zu erklären. Man könnte danach versucht sein zu glauben, daß man durch Berechnung des emittierenden Dipolmoments (Kombination der erzwungenen Schwingung mit der Grundschwingung u_0 nach Schrödinger, l. c.) unter Berücksichtigung der Wirkung des Strahlungsdrucks die Theorie des Comptoneffekts für die Streuung am gebundenen Elektron erhalten müsse. Dies trifft aber nicht zu; unsere Kenntnis des Ausstrahlungsvorgangs ist in einem hierfür wesentlichen Punkte noch unzureichend. Die Betrachtungen von Gordon[2]) und Schrödinger[3]) zum Comptoneffekt für die Streuung am freien Elektron lehren nämlich, daß man die Frequenz und Intensität der Streustrahlung dann und nur dann richtig erhält, wenn man die erzwungene Schwingung nicht mit der ursprünglichen Schwingung u_0, sondern mit der durch die Rückwirkung der Streustrahlung (den „Rückstoß") modifizierten Grundschwingung kombinieren läßt. Warum man das so machen muß, und wie überhaupt der Rückstoß wellenmechanisch zustande kommt, ist zurzeit noch unbekannt, und darin ist also auch die Theorie des Comptoneffekts für das freie Elektron noch unvollständig. Um so mehr wird sich die Streustrahlung des gebundenen Elektrons erst dann richtig berechnen lassen, wenn einmal die Rückwirkung der Strahlung auf das emittierende Atom bekannt ist.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Januar 1927.

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 207 und 483, 1923.
[2]) W. Gordon, l. c.
[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 1927.

Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II.

Von **Karl Przibram** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1927.)

1. Das Wesen der Verfärbung, 2. Druckwirkung, 3. Theorie der Ver- und Entfärbung, 4. Übersicht über die Verfärbung der Alkalihalogenide, 5. Stabilitätsfragen, 6. Lumineszenz.

Die folgende Mitteilung bildet eine Fortsetzung einer früheren[1]) unter demselben Titel erschienenen und gibt eine Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der in den letzten drei Jahren im Wiener Institut für Radiumforschung über Verfärbung und Lumineszenz durch β-γ-Strahlung ausgeführten Arbeiten.

1. Es sei zunächst daran erinnert, daß, wie in I dargestellt worden ist[2]), der Primärprozeß der Verfärbung, z. B. im Falle des Steinsalzes, in der Absorption eines Strahlungsquants durch ein Chlorion, Abspaltung des überzähligen Elektrons und Überführung desselben zum Natriumion besteht, das dadurch neutralisiert und in ein sichtbares Licht absorbierendes Natriumatom verwandelt wird. Die Analogie mit den Phosphoreszenzerscheinungen[3]) sowie insbesondere die Betrachtungen von A. Smekal[4]) über Lockerstellen im Realkristall machen es wahrscheinlich, daß für diesen Vorgang eher gestörte Stellen des Gitters in Betracht kommen, als die Ionen des ungestörten Gitters (3).

Wären die so gebildeten neutralen Natriumatome (oder kleinen Atomkomplexe) ganz frei, so sollte das verfärbte Salz ein Absorptionsmaximum in der Gegend der *D*-Linie haben (wie der Natriumdampf), d. h. im durchfallenden Lichte blauviolett erscheinen. In der Tat färben sich eine ganze Reihe von Natriumsalzen unter Bestrahlung violett (I, 2) (s. folgende Tabelle).

Verfärbung von Na-Salzen.

Borat: violett,	Sulfid: grauviolett,
Carbonat: lila-fleischfarben,	Phosphat: rosaviolett,
Sulfat: bläulichgrau bis violett,	Druckzerstörtes Sulfid: violett.

[1]) K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923, im folgenden als I zitiert. Wie dort, beziehen sich die eingeklammerten Ziffern auf das Literaturverzeichnis am Schlusse der Arbeit.

[2]) Siehe auch schon A. Dauvillier, C. R. **171**, 617, 1920.

[3]) Vgl. A Schleede, ZS. f. Phys. **18**, 109, 1923.

[4]) A. Smekal, Wien. Anz. 1925, S. 159; 1926, S. 195; Phys. ZS. **26**, 707, 1925; **27**, 837, 1926.

Es sind dies bis auf das letzte solche, die sich nach Goldstein nur dann verfärben, wenn sie mit Spuren eines anderen Natriumsalzes[1]) zusammengeschmolzen oder geglüht werden (in Analogie zu den Phosphoren). Bemerkenswert ist, daß auch die von druckzerstörtem Natriumsulfid im Licht angenommene Farbe violett ist[2]). In diesen Fällen wird man also freie Atome oder Molekel annehmen können (8). Bei jener Klasse von Salzen aber, bei denen Goldstein Verfärbung auch in ganz reinem Zustande festgestellt hat, den Alkalihalogeniden, treten zum Teil ganz andere Farben auf, als der Farbe des betreffenden Metalldampfes entspricht (s. die Tabelle S. 842).

Diese Erscheinung ist von Gudden und Pohl und ihren Mitarbeitern weitgehend aufgeklärt und als Folge einer Beeinflussung der Absorption im Metallatom durch das Gitter, an das es irgendwie gebunden ist, gedeutet worden. Nach diesen Untersuchungen entspräche das Absorptionsmaximum des gelbverfärbten NaCl bei 460 mμ (das sich mit einem Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit deckt) der Ionisierungsspannung, ein neuentdecktes lichtelektrisch unwirksames Absorptionsmaximum im Ultrarot[3]) einer Anregungsspannung des Natriumatoms. Man hätte also eine Verschiebung des ganzen Absorptionsspektrums nach längeren Wellen durch den Gittereinfluß. Durch die Entdeckung jenes Maximums im Ultrarot erscheint die abweichende Auffassung des Verfassers (8) widerlegt[4]), eine Möglichkeit, auf die er selbst bereits hingewiesen hatte (8, 222, Anm. 4). Mit einer Änderung des Gittereinflusses ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen bei Temperaturerhöhung und damit das schon von Goldstein beobachtete Rotwerden des gelbverfärbten Salzes beim Erhitzen zu erklären. Ähnlich wie Temperaturerhöhung wirkt ein der Bestrahlung vorhergegangenes Schmelzen und plötzliches Erstarren des NaCl, insbesondere bei Zusatz von etwas Borsäure. Es lassen sich auf diesem Wege auch bei Zimmertemperatur rosafarbene Präparate erhalten (8).

Erreicht die Temperatur des gelbverfärbten Steinsalzes 200°, so werden die Farbteilchen (Natriumatome) schon so frei beweglich, daß sie

---

[1]) Bei Borax Spuren von NaCl. Ein Kahlbaumsches Boraxpräparat (gebrannt, zur Analyse) läßt durch Umschmelzen leicht Perlen erhalten, die sich unter Radiumbestrahlung nicht färben und dann auch keine Thermolumineszenz zeigen.

[2]) E. Tiede und H. Reinicke, Chem. Ber. **56**, 666, 1923.

[3]) R. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1162, 1926.

[4]) Immerhin erscheint es merkwürdig, daß eine ganze Reihe von Erscheinungen (und sie läßt sich noch verlängern) rein phänomenologisch sich so einfach beschreiben ließ.

sich dem Gittereinfluß entziehen und bei hinreichender Konzentration zu stabilen Komplexen zusammentreten können: die Farbe schlägt in Blauviolett um, das Maximum der Absorption liegt schon in der Nähe der *D*-Linie, etwa bei 560 mμ[1]). Diese Farbänderung ist im Gegensatz zu der bei niedriger Temperatur auftretenden nicht durch bloße Abkühlung reversibel. Der Blauumschlag beim Erhitzen tritt nicht bei jedem Steinsalz ein [E. Jahoda (10)]. Es hängt dies mit den noch nicht ganz aufgeklärten Stabilitätsfragen der Verfärbung zusammen. Auch mit wachsender Bestrahlungsdauer nimmt die Absorption für längere Wellen relativ zu [M. Bělař (6)]. Nach den Untersuchungen von Frl. Zeckert (14) beginnt die nicht reversible Bevorzugung der Absorption für längere Wellen schon weit unterhalb 200°.

Mit der Rolle von Gitterstörungen bei der Verfärbung hängt jedenfalls die Beobachtung von E. Jahoda (10) zusammen, daß aus der Schmelze erstarrte Alkalichloride sich wesentlich rascher und tiefer verfärben, als aus Lösung auskristallisierte; dabei ist die Verfärbung der ersteren bei NaCl labiler, bei den übrigen Alkalichloriden stabiler als die letzterer. Am klarsten äußert sich der Einfluß der Gitterstörung bei der Wirkung des Druckes auf die Verfärbung (9, 12).

2. Wird Steinsalz einem einseitigen Druck von einigen 100 kg pro cm² unterworfen und hierauf bestrahlt, so färbt es sich viel rascher gelb als nicht gepreßtes, da durch den Druck die Zahl der Störungsstellen vermehrt wird. Die Verfärbung ist aber labiler als die des ungepreßten Salzes [vgl. die oben zitierte Beobachtung von Jahoda[2])]. Übersteigt der Druck 400 kg pro cm², die durch ihn bewirkte bleibende Kompression 2,5 Proz., so färbt sich das Salz bei der Radiumbestrahlung grünlichbraun bis schwarz; es kann dies so gedeutet werden, daß durch den erhöhten Druck außer einer Vermehrung der Störungsstellen auch eine weitgehende Befreiung von Ionen aus der Gitterbindung stattfindet, die bei ihrer Neutralisierung zur Blaufärbung Anlaß geben. Die grünliche Farbe kommt durch Übereinanderlagerung der gelben Farbe der gebundenen und der blauvioletten Farbe der freien Natriumteilchen zustande. Wird das Stück schwachem Tageslicht ausgesetzt, so wird es violett bis blau.

---

[1]) Vgl. auch H. Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905. Auch nach T. E. Phipps und H. R. Brode (Journ. phys. Chem. **30**, 507, 1926) scheint die *D*-Linie im blauen Steinsalz eine gewisse Rolle zu spielen. Leider wird die Beurteilung dieser Arbeit dadurch erschwert, daß die Angaben von Text und Figuren sich nicht immer decken.

[2]) Dasselbe Verhalten hat A. Smekal an gebogenem Steinsalz festgestellt. Wien. Anz., 27. Januar 1927.

Durch den weiter unten zu besprechenden Photoeffekt werden nämlich von den wenig stabilen gelben Natriumatomen an den gestörten Stellen Elektronen abgespalten und den befreiten Natriumionen zugeführt. Die dadurch entstehenden blauen Zentren sind gegen Tageslicht sehr unempfindlich [Photoeffekt erst im Ultraviolett[1])], so daß schließlich nur das Blau übrigbleibt. Diese Wirkung tritt auch bei erst bestrahltem und dann gepreßtem Steinsalz ein, das infolgedessen bei nachträglicher Belichtung auch blau wird. Der Vorgang ist analog der durch Licht bewirkten Färbung druckzerstörter Sulfide nach Lenard.

Bei starker Bestrahlung und schwacher Belichtung ist die Farbe rein blau. Durch schwache Bestrahlung, intensive Belichtung oder durch entsprechendes Erhitzen der bestrahlten Stücke vor der Belichtung werden mehr violette Töne erhalten. Es liegt im Hinblick auf die Svedbergschen Na-Sole nahe, die blaue Farbe größeren Komplexen, die violette kleineren (vielleicht Natriummolekeln) zuzuschreiben.

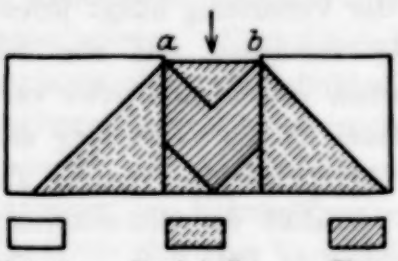


Fig. 1. Verfärbung eines zwischen *a* und *b* in der Richtung des Pfeiles gepreßten Steinsalzstücke.

Die geschilderten Wirkungen an gepreßtem Steinsalz stellen nur eine quantitative Steigerung der Erscheinungen am ungepreßten dar, denn auch in diesem gibt es einige wenige rasch sich verfärbende Teilchen (s. weiter unten), und Belichtung ändert die Farbe des gelben Salzes gegen Grau (Goldstein).

Erhitzung auf etwa 200° hebt die Druckwirkung wieder auf. Allseitiger Druck, wenigstens bis 400 Atmosphären, hat keine merkliche Wirkung.

An partiell gepreßten Stücken ist die Verteilung der Beanspruchung deutlich an der verschiedenen Färbung zu erkennen. Vgl. Fig. 1, die ein Stück zeigt, bei dem das Flächenstück *a*—*b* gepreßt und daher eingedrückt worden war. Das punktierte Gebiet ist dunkler gelb, das schraffierte blau. Die Grenzen bilden die Rhombendodekaedergleitflächen. Bei Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols, bei der diese auch in gewöhnlichem Lichte mit der Lupe als Schraffierung sichtbaren Gleitflächen deutlicher hervortreten, greift das Blau in Gebiete über, die sonst gelb erscheinen, ein weiterer Beweis, daß die blaue Farbe gerade stark gestörten Stellen angehört.

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.

Bei sehr hohen Drucken[1]) (über 5000 kg pro cm²) nimmt die Verfärbbarkeit, wohl wegen eines erzwungenen Zusammenschlusses des Gitters[2]), wieder ab; insbesondere zeigen so stark gepreßte Stücke Stellen, die im Lichte nicht mehr blau werden.

Mit der Entdeckung der Druckwirkung auf die Verfärbung ist ein neuer Gesichtspunkt zur Beurteilung der Genese des natürlichen blauen Steinsalzes gewonnen. Die Annahme einer Belichtung ist nicht nötig, da bei den schwachen in der Natur auftretenden Bestrahlungen die gelbe Färbung infolge ihrer Labilität gar nicht zur Ausbildung kommen und die stabilere Blaufärbung allein sich geltend machen wird. In manchen Fällen, wie bei dem violetten Halleiner Fasersalz, hat sicher ein beträchtlicher Druck gewirkt, in anderen läßt sich dies wenigstens wahrscheinlich machen. Auch die von Ludewig und Reuther[3]) gefundene Tatsache der rascheren Verfärbbarkeit von farblosen Salzstücken aus der Nähe blauer Partien wird erklärlich durch die Annahme, die Stücke wären zwar auch einem Drucke ausgesetzt gewesen, aber einem geringeren, der nur zur rascheren Verfärbbarkeit und nicht zur Blaufärbung genügt. Es sei aber noch betont, daß der Druck nur einen besonders klaren Fall der Gitterstörung bietet, daß aber auch andere Faktoren, wie etwa Verunreinigungen, ähnlich wirken könnten[4]).

3. Das Elektron kann den neutralisierten Natriumatomen entzogen werden: durch die Nähewirkung der Chloratome (Dunkelreaktion), ein Vorgang, der durch Temperaturerhöhung begünstigt wird, oder durch einen photoelektrischen Effekt, der vom sichtbaren Licht bewirkt wird, wobei die wirksamste Wellenlänge die am stärksten von der verfärbten Substanz absorbierte ist (5)[5]), aber auch schon durch die verfärbende Strahlung selbst.

Auf Grund dieser Annahme läßt sich die Theorie des Anstieges und des Abfalles der Verfärbung während bzw. nach der Bestrahlung ent-

[1]) Dank dem Entgegenkommen des Herrn Prof. P. Ludwik konnten diese Versuche sowie die mit allseitigem Druck an der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt werden.

[2]) Vgl. F. Rinne, ZS. f. Kristallogr. **61**, 416, 1925.

[3]) P. Ludewig u. F. Reuther, ZS. f. Phys. **26**, 54, 1924.

[4]) Inwieweit die Druckwirkung zur Erklärung anderer natürlicher Mineralfärbungen, insbesonders der streifig angeordneten, beiträgt, bedarf noch der Untersuchung. Über eine durch Radiumbestrahlung bewirkte streifige Verfärbung, die mit einer Riefung der Kristallflächen und daher sicher mit anderen chemischen oder physikalischen Unterschieden zusammenhängt, siehe die Beobachtungen an blauem Zirkon (2).

[5]) Siehe auch schon P. L. Bayley, Phys. Rev. (2) **24**, 495, 1924.

wickeln (7), wie dies schon früher für die α-Strahlung von Gudden[1]) zur Erklärung der Gestaltung der pleochroitischen Höfe geschehen ist. Aus dem Ansatz[2])

$$\frac{dn}{dt} = \alpha J - n(\beta J + \delta), \tag{1}$$

wo n die dem Absorptionskoeffizienten proportional angenommene Zahl der neutralisierten Atome, J die Bestrahlungsintensität, α (Verfärbungskoeffizient), β (Entfärbungskoeffizient) und δ (Koeffizient der Dunkelreaktion) Konstanten sind, folgt

$$n = n_\infty [1 - e^{-(\beta J + \delta)t}], \tag{2}$$

wo der Sattwert

$$n_\infty = \frac{\alpha J}{\beta J + \delta}. \tag{3}$$

Diese Formel gibt nach Frl. L. Grögers (11) Messungen den Verlauf der Verfärbung bei Kalkspat hinreichend wieder. Für Steinsalz hat Frl. M. Bělař (6) ein großes Beobachtungsmaterial beigebracht, indem sie die zeitliche Zunahme des Absorptionskoeffizienten bei der Bestrahlung für sechs verschiedene Wellenlängen bei sechs verschiedenen Bestrahlungsintensitäten maß, an dem die Theorie geprüft werden kann. Es zeigt sich nun, daß Gleichung (3) nicht erfüllt ist, daß aber die Abhängigkeit des Sattwertes n_∞ von der Intensität J durch einen Ausdruck

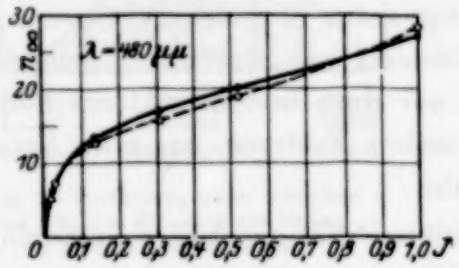


Fig 2.
Sattwert n_∞ der Verfärbung des Steinsalzes als Funktion der Bestrahlungsintensität J.

$$n_\infty = \frac{\alpha J}{\beta' J e^{-\gamma J} + \delta} \tag{4}$$

hinreichend wiedergegeben wird (s. Fig. 2). Dieser folgt unter der Annahme, daß nur ein von J abhängiger Bruchteil der neutralisierten Atome von der Strahlung selbst wieder ionisiert wird[3]), eine Annahme, die mit den Berechnungen von Frl. M. Blau und K. Altenburger[4]) in Beziehung gebracht werden kann, über die Wahrscheinlichkeit W, daß ein Teilchen einmal und nur einmal innerhalb einer bestimmten kleinen

[1]) B. Gudden, Die pleochroitischen Höfe. Diss. Göttingen 1919.

[2]) Unter der Annahme, daß die Zahl der verfärbten Teilchen immer klein ist gegen die Zahl der verfärbbaren. Über andere Fälle siehe (7).

[3]) Auch wenn man Dunkelreaktion und Entfärbung als bimolekulare Reaktion ansetzt, kommt man ohne eine derartige Ergänzung nicht aus.

[4]) M. Blau u. K. Altenburger, ZS. f. Phys. 12, 315, 1923.

Zeit Δt getroffen wird: $W = J \Delta t e^{-kJ\Delta t}$. Man braucht nur anzunehmen, daß der Entfärbungsprozeß eines Atoms eine kleine, aber endliche Zeit erfordert und daß ein zweiter Treffer innerhalb dieser Zeit die Entfärbung wieder aufhebt. Daß bei manchen Zentren mindestens zwei Quanten der verfärbenden Strahlung beteiligt sind und daß auch die zwischen ihrem Auftreffen verstreichende Zeit eine Rolle spielt, ist auch im Falle des Sylvins (5) sichergestellt.

Aus einer Überschlagsrechnung über die Wahrscheinlichkeit, daß ein von einem Quant einmal (färbend) getroffenes Teilchen noch einmal (entfärbend) getroffen wird, läßt sich schließen, daß der absorbierende Querschnitt eines Verfärbungszentrums größenordnungsmäßig größer ist als der eines Atoms.

Mit dem so gewonnenen Ausdruck

$$n = \frac{\alpha J}{\beta' J e^{-\gamma J} + \delta} [1 - e^{-(\beta' J e^{-\gamma J} + \delta) t}] \qquad (5)$$

läßt sich auch der Anstieg der Verfärbung des Steinsalzes nach den Beobachtungen von Bělař hinreichend darstellen (punktierte Kurve Fig. 3)

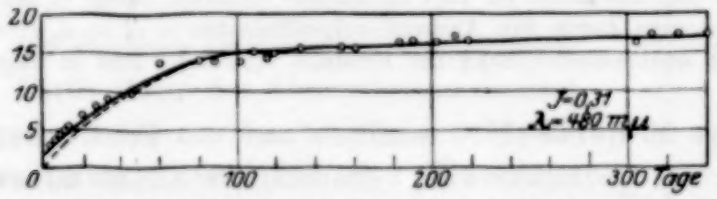


Fig. 3. Anstieg der Verfärbung des Steinsalzes mit der Bestrahlungsdauer.

bis auf den rascheren Anfangsanstieg, zu dessen Erklärung man das Vorhandensein rascher veränderlicher Teilchen annehmen muß, die rascher den Sattwert erreichen, also noch ein oder mehrere gleichgebaute Glieder mit anderen Konstanten. Es genügt zur Darstellung der Versuchsergebnisse die Annahme so rasch veränderlicher Zentren, daß der Sattwert praktisch sofort, etwa innerhalb eines Tages, erreicht ist, und daß seine Intensitätsabhängigkeit wesentlich durch dieselbe Exponentielle gegeben ist, so daß sich der Ausdruck

$$n = C e^{\gamma J} + \frac{\alpha J}{\beta' J e^{-\gamma J} + \delta} [1 - e^{-(\beta' J e^{-\gamma J} + \delta) t}] \qquad (6)$$

ergibt (ausgezogene Kurve Fig. 3). Die Konstanten gibt die umstehende Tabelle.

Bei obigen Berechnungen muß $\delta = 0{,}002$ gesetzt werden, während Frl. Bělař durch Verfolgung der sehr langsamen Absorptionsabnahme

im Dunkeln $\delta = 0{,}0024$ fand. δ nimmt mit wachsender Bestrahlungsintensität ab. Eine Abhängigkeit der Stabilität von der Bestrahlungsintensität ist auch von F. Urbach (5) bei Sylvin festgestellt worden.

Das Vorhandensein verschieden stabiler Zentrensorten scheint allgemein zu sein und wird mit verschiedenen Graden der Gitterstörung und vermutlich auch mit den verschiedenen Zentrenzuständen zusammenhängen. Insbesondere wird man vermuten, daß bei Steinsalz die rasch verfärbten Teilchen gleicher Art sind, wie die durch leichten Druck in größere Zahl erzeugten.

Werte der Konstanten im Ausdruck 5.

$\lambda_{m\mu}$	γ	β'	α
440	0,55	0,078	1,45
480	0,8	0,082	1,00
500	0,8	0,081	0,57
560	0,66	0,048	0,21
600	0,8	0,047	0,13
670	0,7	0,045	0,079

Einheit der Intensität ist 10,4 mg Ra/mm² (filtriert durch $^1/_2$ mm Glas), n gemessen durch den Absorptionskoeffizienten μ ($i = i_0 e^{-\mu d}$), d in Zentimetern (Dicke der Kristalle 0,15 cm). Zeit in Tagen.

Die von M. Bèlař (I, 9) erhaltene und von Frl. Zeckert (14) bestätigte abnorme Anstiegkurve der Verfärbung des Kunzits mit zwei Wendepunkten läßt sich auch durch eine beliebige Anzahl verschieden rasch veränderlicher Zentrenarten nicht erklären; wohl aber läßt sie sich durch die Übereinanderlagerung einer langsam veränderlichen Zentrenart und einer rascher veränderlichen, die durch die Strahlung zerstört (nicht nur entfärbt) wird, erklären. Eine derartige Zerstörung kann auch zur Erklärung der Ermüdungserscheinungen der Lumineszenz herangezogen werden[1]).

Bei verschiedenen Temperaturen hat Frl. Zeckert (14) die Verfärbung und Entfärbung des Steinsalzes quantitativ verfolgt. Der erste Anstieg der Verfärbung, der durch die Konstante α gegeben ist, sollte, da er von einem photochemischen Prozeß herrührt, nahezu temperaturunabhängig sein; doch ließ sich dieser sehr rasch erfolgende Anstieg noch nicht hinreichend genau feststellen. Der Sattwert n_∞ hängt wesentlich von der Temperatur ab wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Dunkelreaktion. Quantitative Prüfungen sind schwierig wegen der

[1]) Über eine rasche Anfangsermüdung der Radiofluoreszenz des Steinsalzes mit spontaner Regenerierung siehe (1, 3).

gleichzeitigen Anwesenheit von Zentren verschiedener Stabilität, doch konnte gezeigt werden, daß die Dunkelreaktion der labilsten Zentren, die den ersten, raschesten Abfall der Farbe nach Schluß der Bestrahlung ergeben, das van't Hoffsche Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit (Fig. 4) befolgt:

$$\ln \delta = -\frac{C}{T} + B,$$

wo $C = 6248{,}14$, $B = 19{,}61$ ist. Danach wächst δ bei Steigerung der Temperatur von 20 auf 30° auf das Doppelte [1]).

4. Die umstehende Tabelle gibt die Farbe der verfärbten Alkalihalogenide und Hydride, sowie, wo diese bestimmt ist, die Wellenlänge maximaler Absorption, ferner relative Masse der Stabilität im Licht nach Beobachtungen des Verfassers an möglichst homogenem Material: aus Lösung auskristallisierte Salze möglichst gleicher Korngröße. Die Zahlen bedeuten relative Entfärbungszeiten im Tageslicht, bezogen auf die Entfärbungszeit von gleichzeitig exponiertem KCl als Einheit.

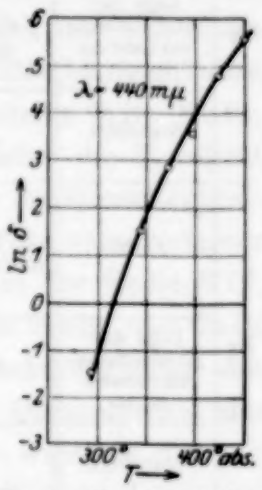


Fig. 4. Geschwindigkeit der Dunkelreaktion und absolute Temperatur.

Nach den eingangs entwickelten Vorstellungen hängt die Farbe (Lage des Absorptionsmaximums) vom Absorptionsspektrum des betreffenden Metalldampfes und vom Gittereinfluß ab. Wo dieser gleich ist, sollte mit zunehmender Ordnungszahl des Metalles das Absorptionsmaximum (die der Verfärbung komplementäre Farbe) gegen längere Wellen rücken. Dies ist z. B. in der Reihe NaCl, KCl, RbCl der Fall. Bei CsCl rückt nach den Messungen von Jahoda (10) das Maximum wieder gegen kürzere Wellen, wie nach der von Bayley aufgenommenen Entfärbungsverteilung im Licht zu erwarten war; dies kann auf die abweichende Gitterstruktur dieses Salzes geschoben werden.

Da die Farbe von zwei Faktoren abhängt, können verschiedene Salze verschiedener Metalle dieselbe Farbe annehmen, nämlich dann, wenn die Verschiebung nach längeren Wellen durch die höhere Ordnungszahl

[1]) Frühere Versuche zur quantitativen Erfassung der Temperaturabhängigkeit der Entfärbung siehe J. Königsberger, Abhandlungen d. Bayr. Akad., math.-phys. Klasse **28**, 12. Abh., S. 14, 1919; B. Gudden, Diss. Göttingen 1919; A. Schilling, Diss. Göttingen 1925. Eine tabellarische Übersicht über zahlreiche Temperaturkoeffizienten physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse siehe bei Hans Przibram, Temperatur und Temperatoren im Tierreich, Leipzig und Wien 1923.

gerade kompensiert wird durch eine Veränderung des Gittereinflusses. Nimmt man an, daß der Gittereinfluß mit abnehmendem elektronegativen

		Na	K	Rb	Cs	Beobachter
H		bräunlich-gelb	blauviolett	blässer blauviolett	schwach grünlich	Elster u. Geitel [1])
F		weiß	weiß	purpur	grünlich-blau	Bayley [2])
Cl	Farbe	bernstein „	purpur „	himmelblau türkisblau	blau „	Bayley [2]) K. Przibram [3])
	Lage des Absorptions-maximums in mμ	470 [6]) 460 [6])	563 [7]) 550 [7])	609 610	— 560	Flechsig [4]) Jahoda [5])
	Stabilität	*d* 300	*f* 1	*m* 0,1	*f* 0,1	Bayley [2]) K. Przibram [3])
Br	Farbe	weiß hellrosalila	blau grünlich-blau	grünlich-blau grünlich-blau	blau weiß	Bayley [2]) K. Przibram [3])
	Lage des Absorptions-maximums in mμ	540	630	—	—	Flechsig [4])
	Stabilität	— —	*m* 6	*v f* 0,1	*v f* —	Bayley [2]) K. Przibram [3])
J	Farbe	bräunlich-gelb gelblich	grün gelblich	weiß gelblich	— gelblich	Bayley [2]) K. Przibram [3])
	Stabilität	*d* > 30 000	*m* > 30 000	— > 30 000	— > 30 000	Bayley [2]) K. Przibram [2])

Charakter (zunehmender Ordnungszahl) des Halogens sich so ändert, daß er wie eine Vergrößerung der Ordnungszahl des Metalls (Verschie-

[1]) Phys. ZS. **11**, 255, 1910.

[2]) Phys. Rev. (2) **24**, 495, 1924. Die Buchstaben bedeuten: Entfärbungszeiten, und zwar $vf \leq 1$ Min., f 1 bis 5 Min., m 5 bis 30 Min., h 30 Min. bis einige Stunden, d ein oder mehrere Tage.

[3]) Siehe (8), die Zahlen bedeuten Entfärbungszeiten, bezogen auf die des KCl als Einheit.

[4]) ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

[5]) Siehe (10).

[6]) Siehe auch schon Röntgen, Bayley, K. Przibram, Gyulai (3).

[7]) Siehe auch schon Bayley, F. Urbach (5).

bung nach längeren Wellen) wirkt, so wird die Tatsache erklärlich, daß die auf einer Diagonalreihe der Tabelle liegenden Salze RbF, KCl, NaBr alle purpur, die in der nächsten Diagonalreihe liegenden CsF, RbCl, KBr alle grünlichblau werden. Bei der Färbung der Jodide ist zu erwägen, ob hier nicht das Jod wesentlich beteiligt ist (4).

5. Die Stabilität der Verfärbung sollte nach den hier vertretenen Anschauungen abnehmen mit zunehmender Leichtigkeit der Elektronenabspaltung, also mit zunehmendem elektropositiven Charakter (Wachsen der Ordnungszahl) des Metalls. Dies trifft nach den Beobachtungen des Verfassers auch zu in der Reihe NaCl, KCl, RbCl und CsCl, wobei zwischen den beiden letzten Gliedern kein Unterschied merklich ist. Nach den eingehenderen Untersuchungen von E. Jahoda ist CsCl etwas stabiler als RbCl, was wieder auf den abweichenden Gitterbau geschoben werden kann. Die Stabilität nimmt ferner ab in der Reihe KBr, RbBr, CsBr. Auch die Elektronenaffinität des Halogens wird die Stabilität erniedrigen. Dies ließe ein Anwachsen der Stabilität mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens erwarten. Damit stimmt die große vom Verfasser gefundene Stabilität der Jodide und die Reihenfolge in der Reihe KCl, KBr, KJ, während die sich äußerst rasch entfärbenden RbBr und CsBr herausfallen. Wahrscheinlich spielt hier der Auflockerungsgrad des Gitters herein, der nach Hevesy mit wachsender Ordnungszahl des Halogens wächst und der die Entfärbung begünstigen wird, so daß mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens die Möglichkeit eines Maximums der Labilität gegeben ist, wie es bei RbBr und CsBr vorzuliegen scheint. Die Bedingungen der Stabilität sind jedenfalls recht kompliziert und so konnte auch das von Jahoda gefundene Verhalten der aus der Schmelze erstarrten Alkalichloride noch nicht befriedigend gedeutet werden: während bei K, Rb und CsCl die Verfärbung der aus der Schmelze erstarrten Kristalle wesentlich stabiler ist als die aus Lösung auskristallisierter, gilt bei NaCl gerade das Gegenteil. Auch die aus der Schmelze erstarrten Salze geben aber die gleiche Reihenfolge der Stabilität wie die aus der Lösung auskristallisierten. Auf verschiedenem Wege hergestellte Präparate sind allerdings untereinander nicht vergleichbar und dies ist wohl der Grund, weshalb die Angaben von Bayley sich mit denen des Verfassers nicht durchwegs decken. Jedenfalls bedarf die Frage der Stabilität noch eines eingehenden Studiums; auch hier bildet die gleichzeitige Anwesenheit von Zentren verschiedener Dauer eine Erschwerung.

6. Eine Deutung der mit der Verfärbung zusammenhängenden Lumineszenzerscheinungen ist schon in I, S. 205 gegeben worden. Der

innige Zusammenhang zwischen Lumineszenz- und Verfärbungszentren[1]) geht aus dem nahezu parallelen Verlauf von Verfärbung und ausheizbarer Lichtsumme hervor, der nun schon für Kunzit (I, 7, 11), Kalkspat (11), Steinsalz (1, 3) nachgewiesen ist: Lichtsumme und Verfärbung erreichen in nahezu derselben Zeit ihren Sattwert, auch bei Sylvin (5), und dieser zeigt für beide Erscheinungen eine ähnliche Intensitätsabhängigkeit (s. Fig. 5). Daß sich die Kurven nicht ganz decken, ist nicht verwunderlich, da ja über den Ökonomiekoeffizienten der Zentren noch so gut wie nichts bekannt ist. So lassen sich auch durch passende Schmelzbedingungen Massen herstellen, die sich fast nicht verfärben und doch stark lumineszieren. Für den nahen Zusammenhang von Lumineszenz und Verfärbung spricht auch die Tatsache, daß durch schwache Pressung des Steinsalzes vor der Bestrahlung ebenso wie die Verfärbbarkeit auch Thermolumineszenz und Radio-Photolumineszenz stark gesteigert

Fig. 5.

Absorptionskoeffizient (in der Nähe des Maximums) und Lichtsumme als Funktion der Bestrahlungsdauer. 1. Lichtsumme, 2. Absorption Kunzit, relative Intensität 1; die Kurven für Kalkspat, Intensität 1, decken sich praktisch mit 1 bzw. 2. 3. Lichtsumme, 4. Absorption Kalkspat, relative Intensität 0,137. 5. Lichtsumme und Absorption Steinsalz, relative Intensität 1. 6. Lichtsumme, 7. Absorption Steinsalz, relative Intensität 0,1. Sämtliche Sattwerte bei Intensität 1 sind gleich 1 gesetzt.

werden[2]). Wird das Salz nach der Bestrahlung gepreßt, so bleibt wenigstens bei mäßiger Erwärmung die Thermolumineszenzhelligkeit hinter der ungepreßter Stücke zurück, was damit zusammenhängt, daß während des plötzlichen Pressens des bestrahlten Kristalls ein helles Leuchten (Tribolumineszenz), also eine Abgabe von Lichtsumme beobachtet werden kann (12).

Zur Radio-Photolumineszenz ist zu bemerken, daß eine Reihe älterer Beobachtungen über die Phosphoreszenz natürlicher Mineralien (Kalzit nach Headden, Fluorit nach Edgar Meyer) unter diesem Gesichtspunkte ihre Erklärung finden (3).

In einer Reihe von Fällen scheint sich die Erregungsverteilung der Radio-Photophosphoreszenz mit der Absorptionskurve zu decken. Dies wird für Steinsalz von Gudden und Pohl nach Beobachtungen von Frum

[1]) Die oft erörterten prinzipiellen Fragen der Identität dieser Zentren sind in der Arbeit von F. Urbach (5) behandelt.

[2]) Vgl. auch die Bemerkung über Borax, S. 834, Anm. 1.

angegeben, für Sylvin von F. Urbach, und bei Kalzit liegt das Absorptionsmaximum bei 375 mμ (3) und die stärkste Erregung nach Headden wahrscheinlich in derselben Gegend. Ein bei Steinsalz vermutetes Zusammenfallen von Absorptions- und Emissionsbande [1]) gilt keinesfalls allgemein, auch nicht bei Sylvin (5) (Absorptionsmaximum in Grün, 550 mμ, Emissionsmaximum in Blaugrün, etwa 500 mμ), bei dem die Lumineszenz ebenso wie bei NaCl der Substanz selbst und nicht Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Eingehende Untersuchungen sind über die momentane Radio-Photolumineszenz angestellt worden. Für eine gelbrote momentane Radio-Photolumineszenz, die an einer Steinsalzdruse aus Staßfurt gefunden worden war (1,3), konnte E. Jahoda (10) den lückenlosen Beweis führen, daß sie von einer spurenweisen Beimengung, höchstwahrscheinlich von Mangan herrührt. Das Maximum ihrer Erregungsverteilung liegt bei 495 mμ. Bei dieser Gelegenheit wurde die Wirkung von Schwermetallzusätzen zum NaCl untersucht und festgestellt, daß sie auf die Lage der Absorptionsbande bei 460 mμ so gut wie nicht vorhanden, auf die Lumineszenzerscheinung dagegen sehr bedeutend ist [2]).

Ist die oben besprochene momentane Radio-Photolumineszenz durch eine Verunreinigung bedingt, so scheint eine andere, von F. Urbach (5) entdeckte, der Grundsubstanz selbst anzugehören: Verfärbter Sylvin zeigt mit rotem Licht bestrahlt eine starke blaue Fluoreszenz, ein Effekt, der auch für andere Alkalihalogenide sichergestellt ist. Sehr bemerkenswert ist, daß im Falle des Sylvins die durch Licht ausleuchtbare Lichtsumme um mehrere Größenordnungen die ausheizbare übertrifft, so daß hier anscheinend das umgekehrte Verhalten vorliegt, wie bei der Lenardschen Ausleuchtung und Tilgung. Daß trotzdem, wie bei einer Ausleuchtungserscheinung, die bei der Becquerelbestrahlung aufgespeicherte Energie emittiert wird, folgt aus dem krassen Verstoß gegen die Stokessche Regel. Diese Erscheinungen rühren, wie F. Urbach (5) in seinen mehr allgemein axiomatischen Erörterungen darlegt, daher, daß drei verschiedene Zentrenzustände in Betracht kommen.

Bei der Abfassung von I stand noch die Entscheidung zwischen Ausleuchtung und echter Erregung (photoelektrischer Effekt) als Erklä-

---

[1]) Siehe Handb. d. Phys. von Geiger und Scheel, Bd. XXIII, S. 590.

[2]) Soweit besteht Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeit von R. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) 81, 1161, 1926 über Alkalihalogenidphosphore. Die definitive Stellungnahme zu dieser Arbeit muß bis zum Erscheinen der angekündigten ausführlichen Göttinger Arbeiten vorbehalten werden.

rung der Radio-Photolumineszenz aus. Für Steinsalz ist seither durch Gudden und Pohl und ihre Mitarbeiter der Nachweis echter Erregung erbracht worden, auch für Sylvin, wenigstens bei tiefer Temperatur (5). Daneben wird aber auch die Ausleuchtung in dem oben ausgeführten Sinne eine Rolle spielen. Beide Möglichkeiten bestehen auch für die Deutung des rascheren Anstieges der Radio-Fluoreszenzhelligkeit vorbestrahlter Substanzen gegenüber nicht vorbestrahlten, die sowohl von Ausleuchtung durch die Becquerelstrahlung als auch von der Erregung vorher gebildeter Lumineszenzzentren herrühren kann (1, 3) [1]).

Schließlich sei zu der in I angeschnittenen Frage nach der langwelligen Grenze bzw. der geringsten Energie des Strahlungsquants, die zu der die Verfärbung und die Lumineszenzen bedingenden Veränderungen gerade noch ausreicht, mitgeteilt, daß nach Beobachtungen von R. Frisch (13) Kathodenstrahlen sehr geringer Geschwindigkeit genügen, um an äußerst dünnen NaCl-Schichten, wie sie durch Sublimation des Salzes auf Platinblech erhalten werden können, eine beim nachträglichen Erhitzen mit gut dunkel adaptiertem Auge wahrnehmbare Kathodo-Thermolumineszenz zu bewirken. Sichergestellt ist der Effekt bis herab zu 10 Volt; einmal gelang die Beobachtung auch noch bei 6 Volt, doch ließ sie sich bisher nicht reproduzieren. Bei 30 Volt ist noch die Kathodofluoreszenz (das Leuchten während der Kathodenbestrahlung) wahrnehmbar. Diese Versuche sind mit den in ultraviolettem Lichte erhaltenen Resultaten im Einklang, und wenn sie auch noch nicht zur Bestimmung einer scharfen Grenze geführt haben, so dürfte hiemit die bisherige Spannungsgrenze für die Lumineszenzerregung durch Elektronenstoß an festen Körpern wesentlich herabgedrückt sein [2]).

---

[1]) In die im übrigen hochwillkommene ausführliche Besprechung unserer diesbezüglichen Untersuchungen im Artikel des Herrn P. Pringsheim im Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XXIII, S. 592, hat sich anscheinend ein Mißverständnis eingeschlichen. Ich habe, auch als ich die Ausleuchtung zur Erklärung der Radio-Photolumineszenz in den Vordergrund schob, nie daran gedacht, daß die Lichtemission „den Atomen des normalen, unverfärbten Kristalls" angehöre. Der Begriff der Ausleuchtung setzt eine Erregung voraus, die ich mir teils durch die Becquerelbestrahlung, teils durch die Nähewirkung der Chloratome (Chemilumineszenz) bewirkt dachte, wie insbesondere in (3), S. 248 u. f., ausführlicher geschildert ist. Als Träger der Lichtemission dachte ich mir stets das neutrale, also farbige Atom. Gegen meine Annahme einer Erregung durch Nähewirkung lassen sich gewisse Bedenken erheben; da dies aber auch von der im Pringsheimschen Handbuchartikel angeführten Deutung der Radiothermolumineszenz durch Herrn Frum gilt, so scheint eine durchwegs befriedigende Erklärung dieser Erscheinungen noch nicht gegeben.

[2]) Vgl. J. Ewles, Proc. Phil. Soc. Leeds Sc. **1**, 6, 1925 (60 Volt bei ZnO)

Literaturverzeichnis.

1. K. Przibram, Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen. Phys. ZS. **25**, 640, 1924.

2. H. Michel und K. Przibram, Blauer Zirkon von Siam und sein Verhalten gegen Becquerelstrahlen. Wien. Anz., 5. März 1925.

3. K. Przibram, Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 177. Wien. Ber. **134** [2a], 233, 1925.

4. K. Przibram, Zur Deutung der Salzverfärbung. Wien. Anz., 4. Febr. 1926.

5. F. Urbach, Über Lumineszenz und Absorption, insbesondere des mit Becquerelstrahlen behandelten Sylvins. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 185. Wien. Ber. **135** [2a], 149, 1926.

6. Maria Bělař, Über die Verfärbung des Steinsalzes durch Becquerelstrahlen. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 186. Wien. Ber. **135** [2a], 187, 1926.

7. K. Przibram, Zur Theorie der Verfärbung des Steinsalzes durch Becquerelstrahlen. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 187. Wien. Ber. **135** [2a], 197, 1926.

8. K. Przibram, Zur Deutung der Salzverfärbung. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 188. Wien. Ber. **135** [2a], 213, 1926.

9. K. Przibram, Eine künstliche Blaufärbung des Steinsalzes bei Zimmertemperatur. Wien. Anz., 14. Oktober 1926.

10. E. Jahoda, Beiträge zur Lumineszenz und Verfärbung der mit Becquerelstrahlen behandelten Alkalichloride. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 193. Wien. Anz., 18. November 1926.

11. Luisa Gröger, Verfärbung und Lumineszenzerscheinungen des mit Becquerelstrahlen vorbehandelten Doppelspats. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 194. Wien. Anz., 9. Dezember 1926.

12. K. Przibram, Die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 196. Wien. Anz., 19. Januar 1927.

13. R. Frisch, Über die Wirkung von langsamen Kathodenstrahlen auf Steinsalz. Mitteilungen aus d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 197; Wien. Anz., 27. Januar 1927.

14. Berta Zeckert. Wird demnächst als Mitteilung aus d. Inst. f. Radiumforschung erscheinen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Zur Theorie der Brownschen Bewegung für Systeme, worin mehrere Temperaturen vorkommen.

Von **L. S. Ornstein** in Utrecht.

(Eingegangen am 26. Januar 1927.)

Es wird die Brownsche Bewegung untersucht für den Fall, daß ein System aus zwei (oder mehr) gekoppelten Teilen besteht, die eine verschiedene Temperatur haben. Es wird gezeigt, daß für diesen Teil das Schwankungsquadrat eine lineare Funktion der Temperatur ist.

Nachdem Ising[1]) gezeigt hat, daß die Brownsche Bewegung die Empfindlichkeitsgrenze eines Galvanometers bestimmt, dazu angeregt durch die Schwankungen, die in den schönen Aufnahmen auftreten, welche Moll und Burger mit ihrem Thermorelais registriert haben, ist es wichtig, die Frage zu stellen, welchen Einfluß es hat, wenn das Galvanometer und der Stromkreis verschiedene Temperaturen haben. Ich bin zu dieser Untersuchung angeregt durch eine Arbeit von F. Zernike[2]): Die natürliche Beobachtungsgrenze der Stromstärke.

1. Zur Einführung in die Behandlung des Problems möchte ich eine Rechnungsweise für die mittlere Energie der Brownschen Bewegung nochmals darstellen, die ich im Jahre 1917 (Proc. Amsterdam 1917) publiziert habe. Die Methode ist sehr geeignet, um auf unseren Fall ausgedehnt zu werden.

Wir betrachten ein Kolloidteilchen von der Masse m, dessen Reibungskoeffizient β ist. Für die Geschwindigkeit gilt dann die Einsteinsche Gleichung

$$m\frac{du}{dt} + \beta u = F. \tag{1}$$

Die Kraft F ist durch die zufälligen Stöße bestimmt; sie hat die Eigenschaft, daß ihr Mittelwert $\overline{F}$ gleich Null ist.

Integriert man nun die Gleichung (1), so findet man

$$u = u_0 e^{-\frac{\beta}{m}t} + \frac{1}{m} e^{-\frac{\beta}{m}t} \int_0^t F(\xi)\, e^{\frac{\beta}{m}\xi} d\xi, \tag{2}$$

wobei u_0 die Geschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ ist.

---

[1]) G. Ising, Phil. Mag. **7**, 827, 1926.

[2]) F. Zernike, ZS. f. Phys. **40**, 628, 1926.

Durch Mittelwertsbildung bei gegebenen u_0 erhält man

$$\bar{u} = u_0 e^{-\frac{\beta}{m}t},$$

die Geschwindigkeit verschwindet also im Mittel exponentiell.

Nun bilden wir das mittlere Quadrat von u $\overline{u^2}$; hierfür findet man

$$\overline{u^2} = u_0^2 e^{-\frac{2\beta}{m}t} + \frac{1}{m^2} e^{-\frac{2\beta}{m}t} \overline{\left\{\int_0^t F(\xi) e^{\frac{\beta}{m}\xi} d\xi\right\}^2}$$

$$= u_0^2 e^{-\frac{2\beta}{m}t} + \frac{1}{m^2} e^{-\frac{2\beta}{m}t} \int_0^t \int_0^t \overline{F(\xi) F(\eta)}\, e^{\frac{\beta}{m}(\xi+\eta)} d\xi\, d\eta.$$

Wir haben jetzt eine weitere Annahme über F zu formulieren. Der Mittelwert $\overline{F(\xi) F(\eta)}$ muß von Null verschieden sein, da sonst $\overline{u^2} = 0$ sein würde für Zeiten, die groß gegenüber $\frac{m}{2\beta}$ sind; es liegt aber auf der Hand, daß $\overline{F(\xi) F(\eta)}$ nur dann von Null verschieden ist, wenn die Zeiten ξ und η eine kleine Differenz zeigen. Setzen wir also $\eta = \xi + \psi$, so wird ψ überall dort gleich Null gesetzt werden können, wo es nicht in der Kombination $\overline{F(\xi) F(\xi+\psi)}$ auftritt und es gilt daher

$$\int_0^t \int_0^t \overline{F(\xi) F(\eta)}\, e^{\frac{\beta}{m}(\xi+\eta)} d\xi\, d\eta = \int \overline{F(\xi) F(\xi+\psi)}\, d\psi \int_0^t e^{\frac{2\beta}{m}\xi} d\xi.$$

Das Integral $\int \overline{F(\xi) F(\xi+\psi)}\, d\psi$ ist unabhängig von ξ, die Grenzen können von $-\infty$ bis $+\infty$ genommen werden, da für große Werte von ψ der Integrand verschwindet. Wir werden das Integral mit $\overline{FF}$ bezeichnen. Es ergibt sich nun für $\overline{u^2}$ die Gleichung

$$\overline{u^2} = u_0^2 e^{-\frac{2\beta}{m}t} + \frac{1}{2\beta m}\left(1 - e^{-\frac{2\beta}{m}t}\right) \overline{FF}.$$

Für Zeiten, die gegenüber m/β klein sind, gilt:

$$\overline{\frac{m u^2}{2}} = \frac{1}{4\beta} \overline{FF}.$$

Nehmen wir nun an, daß für $\overline{\frac{m u^2}{2}}$ das Äquipartitionsgesetz gilt, so ist

$$\overline{\frac{m u^2}{2}} = \frac{kT}{2} = \frac{1}{4\beta} \overline{FF}$$

oder

$$\overline{FF} = 2\beta kT. \tag{3}$$

Eine direkte kinetische Theorie der Gleichung (3) ist bis jetzt im allgemeinen Falle nicht gegeben worden.

Dieselbe Betrachtung kann man auf jedes System anwenden, wo neben einem Widerstand zufällige Kräfte wirken, z. B. für einen Stromkreis mit Selbstinduktion L und Widerstand r, worin eine durch die Wärme bedingte zufällige elektromotorische Kraft E wirkt. Setzt man dort für die magnetische Energie $\left(\frac{1}{2}L\bar{i}^2\right)$ den Äquipartitionswert $\frac{kT}{2}$ an, so hat man für $\overline{EE}$ zu fordern

$$\overline{EE} = 2rkT.$$

Bevor wir nun zu unserem eigentlichen Problem schreiten, ist es gut, erst den Teil eines gekoppelten Systems mit überall gleicher Temperatur näher zu betrachten, dafür können wir das Problem des Galvanometers wählen.

Die Gleichungen für ein Galvanometer haben die Form:

$$A\ddot{\theta} + \beta\dot{\theta} + \alpha\theta + \varkappa i = F,$$
$$L\frac{di}{dt} + ri - \varkappa\dot{\theta} \qquad = E,$$

wo A das Trägheitsmoment, β die Luftdämpfungskonstante, α die Torsionskonstante, $\varkappa$ die Windungsoberfläche und L und r Selbstinduktion und Widerstand sind. Es ist weiter angenommen, daß auf das Galvanometer eine zufällige Kraft E und in dem Stromkreis eine zufällige elektromotorische Kraft E wirkt. Um die Brownsche Bewegung zu studieren, ist die Kenntnis von $\overline{FF}$, $\overline{EE}$ und $\overline{FE}$ notwendig. Um einen Ansatz für diese Größen zu erhalten, denken wir uns das magnetische Feld im Galvanometer aufgehoben, dann ist das Galvanometersystem und der Stromkreis frei und es gilt

$$\overline{FF} = 2\beta kT$$

und

$$\overline{EE} = 2rkT.$$

Wir nehmen nun an, daß die Kopplung durch $\varkappa$ ohne Einfluß auf den Wert von $\overline{FF}$ und $\overline{EE}$ ist.

Weiter werden wir E und F als statistisch unabhängig betrachten, was wir ausdrücken durch

$$\overline{EF}.$$

Wir zeigen jetzt, daß diese Ansätze uns für $\overline{\frac{\alpha}{2}\theta^2}$, $\overline{\frac{A}{2}\dot{\theta}^2}$ und $\frac{1}{2}L\bar{i}^2$ den Äquipartitionswert geben.

Wir werden die Rechnung durchführen für den Fall, daß r sehr groß ist. (Für den allgemeinen Fall ist die Rechnung etwas umständlicher, aber doch leicht durchzuführen.)

Wir setzen nun an: $\theta = a e^{pt}$, $i = b e^{pt}$ und betrachten den aperiodischen Fall $\left[4 A \alpha = \left(\beta + \frac{\varkappa^2}{r}\right)^2\right]$. Setzen wir $\frac{\alpha}{A} = \nu^2$, so finden wir für p:

$$p_1 = -\nu + \frac{\varkappa L}{r},$$

$$p_2 = -\nu - \frac{\varkappa L}{r},$$

$$p_3 = \frac{-r/L}{1 - \frac{\varkappa^2 L^2}{r^2}},$$

$b = \frac{\varkappa p}{\alpha p + 2} a$. Für p_3 können wir $-r/L$ nehmen, nur in dem Ausdruck für b soll der angegebene Wert gebraucht werden. Wir bestimmen jetzt a_1, a_2, a_3, die mit p_1, p_2 und p_3 übereinstimmenden Größen für den Fall, daß F und E vorhanden sind, nach der Methode der Variation der Parameter und finden für den von F und E abhängigen Teil von i und θ die gegebenen Ausdrücke. Dabei sind die Glieder, die i_0, θ_0 und $\dot{\theta}_0$, also Stromwinkelabweichung und Winkelgeschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ enthalten, fortgelassen, da sie für Zeiten t, die groß gegenüber p_1, p_2 und p_3 sind, keine Bedeutung haben. Wir finden für

$$i = \frac{1}{L} e^{-\frac{r}{L}t} \int_0^t e^{\frac{r}{L}\xi} E(\xi)\, d\xi$$

und für θ:

$$\theta = \frac{1}{p_1 - p_2} \frac{1}{A} \left\{ e^{-p_1 t} \int_0^t e^{p_1 \xi} \left(F(\xi) - \frac{\varkappa}{r} E(\xi) \right) d\xi \right.$$

$$\left. - e^{-p_2 t} \int_0^t e^{p_2 t} \left(F(\xi) - \frac{\varkappa}{r} E(\xi) \right) d\xi \right\}.$$

Weitere Glieder von der Ordnung $1/r$ sind fortgelassen. Hieraus ergibt sich für (mit $\overline{EE} = 2krT$)

$$\overline{i^2} = \frac{1}{L} kT$$

oder

$$\frac{L\overline{i^2}}{2} = \frac{kT}{2}$$

also der Äquipartitionswert.

Und für $\overline{\theta^2}$:

$$\overline{\theta^2} = \frac{1}{(p_1-p_2)^2}\frac{1}{A^2}\Big\{-\frac{1}{2p_1}\left(\overline{FF}+\frac{x^2}{r^2}\overline{EE}\right) - \frac{1}{2p_2}\left(\overline{FF}+\frac{x^2}{r^2}\overline{EE}\right) + \frac{2}{p_1+p_2}\left(\overline{FF}+\frac{x^2}{r^2}\overline{EE}\right)\Big\}$$

$$= -\frac{1}{2p_1p_2p_1+p_2}\frac{1}{A^2}\frac{2kT}{A^2}\left\{\beta+\frac{x^2}{r}\right\} = \frac{1}{2\nu^3A^2}kT\left(\beta+\frac{x^2}{r}\right) = \frac{kT}{\alpha}$$

und also

$$\frac{\alpha\theta^2}{2} = \frac{kT}{2};$$

durch Differentiation des erhaltenen Ausdrucks für θ beweist man leicht, daß $\frac{\overline{A\dot{\theta}^2}}{2} = \frac{kT}{2}$. Es ist also durch unsere Ansätze für $\overline{EE}$ und $\overline{FF}$ erreicht, daß Äquipartition erhalten wird.

2. Betrachten wir jetzt den Fall, wo zwei Systeme mit verschiedenen Temperaturen gekoppelt sind. Als einen solchen Fall nehmen wir zwei hintereinander geschaltete Selbstinduktionen L_1 und L_2, deren Widerstände r_1 und r_2 und Temperaturen T_1 und T_2 sind. Die Bewegungsgleichung der Elektrizität lautet für diesen Fall

$$(L_1+L_2)\frac{di}{dt} + (r_1+r_2)i = E_1+E_2,$$

wo E_1 und E_2 die zufälligen elektromotorischen Kräfte sind, die in den Spulen wirken. Es liegt nach dem, was wir im obenstehenden gesehen haben, nahe, die Annahme einzuführen, daß

$$\overline{E_1E_1} = 2r_1kT_1,$$

$$\overline{E_2E_2} = 2r_2kT_2$$

und

$$\overline{E_1E_2} = 0.$$

Wir berechnen jetzt $\overline{i^2}$; für i finden wir

$$i = i_0 e^{-\frac{r_1+r_2}{L_1+L_2}t} + e^{-\frac{r_1+r_2}{L_1+L_2}t}\int_0^t e^{\frac{r_1+r_2}{L_1+L_2}\xi}[E_1(\xi)+E_2(\xi)]\,d\xi.$$

Bilden wir den Mittelwert und lassen wir wieder das Glied mit i_0^2 fort, so erhalten wir

$$\overline{i^2} = \frac{e^{-2\frac{r_1+r_2}{L_1+L_2}t}}{(L_1+L_2)^2}\int_0^t\int_0^t e^{\frac{r_1+r_2}{L_1+L_2}(\xi+\eta)}\overline{[E_1(\xi)+E_2(\xi)]\,[E_1(\eta)+E_2(\overline{\eta})]}\,d\xi\,d\eta$$

$$= \frac{1}{(L_1+L_2)}\,\frac{1}{(r_1+r_2)}\,(2kr_1T_1+2kr_2T_2),$$

woraus sich ergibt:

$$\frac{(L_1+L_2)\,\overline{i^2}}{2} = \frac{k}{2}\left(\frac{r_1}{r_1+r_2}T_1+\frac{r_2}{r_1+r_2}T_2\right),$$

ein Wert, der für $T_1 = T_2$ in den Äquipartitionswert übergeht.

Betrachten wir jetzt ein Galvanometer. Es sei r_1 der innere Widerstand des Galvanometers, r_2 der äußere Widerstand; wir vernachlässigen die Selbstinduktion des Kreises. Es gilt dann

$$A\ddot{\theta}+\beta\dot{\theta}+\alpha\theta+\varkappa i = F,$$

$$(r_1+r_2)\,\iota-\varkappa\dot{\theta} = E_1+E_2.$$

Wir nehmen an, daß der Widerstand r_1 und das Galvanometer eine Temperatur T_1, der Widerstand r_2 eine Temperatur T_2 haben. Dann liegen die folgenden Ansätze nahe:

$$\overline{FF} = 2\beta kT_1, \quad \overline{FE_1} = 0,$$

$$\overline{E_1E_1} = 2r_1kT_1, \quad \overline{E_1E_2} = 0,$$

$$\overline{E_2E_2} = 2r_2kT_2, \quad \overline{E_2F} = 0.$$

Löst man nun die Gleichung für das Galvanometer

$$A\ddot{\theta}+\left(\beta+\frac{R^2}{r_1+r_2}\right)\ddot{\theta}+\alpha\theta = F-\frac{R}{r_1+r_2}(E_1+E_2)$$

auf, so erhält man durch Mittelwertsbildung

$$\overline{\alpha\theta^2} = \frac{1}{2\left(\beta+\frac{\varkappa^2}{r_1+r_2}\right)}\left(\overline{FF}+\frac{\varkappa^2}{(r_1+r_2)^2}(\overline{E_1E_1}+\overline{E_2E_2})\right.$$

$$= \frac{K}{\beta+\frac{\varkappa^2}{r_1+r_2}}\left(\beta T_1+\frac{\varkappa^2}{(r_1+r_2)^2}(r_1T_1+r_2T_2)\right).$$

Für $T_1 = T_2$ ergibt sich wieder Übereinstimmung mit dem Äquipartitionstheorem, also

$$\frac{\overline{\alpha \theta^2}}{2} = \frac{kT}{2}.$$

Die Formel zeigt also, welche Rolle die Temperatur des Galvanometers und des Stromkreises spielen.

3. Es ist leicht, die Betrachtungen von 1 auf eine Saite und auf das Saitengalvanometer anzuwenden. Wenn η die Elongation der Saite (Länge 1) ist, so lautet die Differentialgleichung

$$\varrho \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \beta \frac{\partial \eta}{\partial t} = S \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + F$$

(ϱ Dichte, β Luftwiderstand, S Spannung der Saite, F ist eine zufällige Kraft). Wir setzen nun für die Saite, welche in den Punkten 0 und 1 fest sein soll,

$$\eta = \sum \varphi_s \sin s \pi x.$$

Dann erhalten wir für φ_s

$$\varrho \frac{d^2 \varphi_s}{dt^2} + \beta \frac{d \varphi_s}{dt} + S s^2 \pi^2 \varphi_s = F_s \quad \left(\frac{S}{\varrho} = a^2\right).$$

Wir versuchen nun, $F_s F_s = 2 \beta x T$ zu setzen; wenn T die Temperatur der Saite ist, so erhalten wir für φ_s, abgesehen von Glieder, welche mit der Zeit ausgedämpft werden, wenn wir

$$a^2 s^2 \pi^2 - \frac{\beta^2}{4 \varrho^2} = \nu_s^2$$

setzen.

$$\varphi_s = \frac{1}{\nu_s \varrho} \int_0^t e^{\frac{\beta}{2\varrho}(t-\xi)} \sin \nu_s (t - \xi) F_s (\xi) \, d\xi,$$

woraus sich ergibt:

$$\overline{\varphi_s^2} = \frac{1}{\nu_s^2 \varrho^2} 2 \beta r T \int_0^t e^{\frac{\beta}{\varrho}(t-\xi)} \sin^2 \nu_s (t - \xi) \, d\xi = \frac{2 k T}{a^2 \pi^2 \varrho s^2}.$$

Und für

$$\overline{\eta_s^2} = \frac{2 k T}{a^2 \pi^2 \varrho x} \frac{1}{s^2} \sin^2 s \pi x.$$

Für

$$\overline{S \left(\frac{\partial \eta_s}{\partial x}\right)^2} = 2 k T \sin^2 s \pi x.$$

Und für die Energie der Saite, soweit sie von der S^{ten} Eigenschwingung herrührt,

$$\frac{1}{2}\int S\overline{\left(\frac{\partial \eta_S}{\partial x}\right)^2}\,dx = \frac{kT}{2}.$$

Es liefert also auch für diesen Fall unser Ansatz

$$\overline{F_S F_S} = 2\beta kT$$

das Äquipartitionstheorem.

Wenn man nach einer wahrnehmbaren Größe fragt und ihr Schwankungsquadrat sucht, kann man dafür z. B. $\overline{\eta^2}$ für $x = {}^1/_2$ wählen; man hat

$$\eta = \sum \varphi_S \sin s\pi x,$$
$$\overline{\eta^2} = \sum(\overline{\varphi_S^2}\sin^2 s\pi x + \overline{2\varphi_S\varphi_S'}\sin s\pi x \sin s'\pi x).$$

Nun enthalten $\overline{\varphi_S\varphi_S'}$ die Größe $\overline{F_S F_S'}$, die wir wieder gleich Null setzen; es ist dann

$$\overline{\eta^2_{1/2}} = \sum \overline{\varphi_S^2},$$

wo für s nur die ungeraden Werte in Betracht kommen. Führt man für $\overline{\varphi_S^2}$ seinen Wert ein, so erhält man

$$\overline{\eta^2_{1/2}} = \frac{2kT}{S\pi^2}\sum_0^\infty \frac{1}{(2k+1)^2} = \frac{kT}{4S}.$$

Bei der Betrachtung des Saitengalvanometers werden wir nur die Wirkung einer zufälligen elektromotorischen Kraft im Stromkreis in Betracht ziehen und den Widerstand sehr groß setzen[1]). Wenn wir den Luftwiderstand vernachlässigen, lauten die Gleichungen des Saitengalvanometers

$$\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} = a^2\frac{\partial^2\eta}{\partial k^2} + \frac{HJ}{\varrho} \quad (H \text{ Magnetfeld}, J \text{ Strom}),$$

$$RJ + H\int_0^t \frac{\partial\eta}{\partial t}\,dx = E.$$

Also gilt für η

$$\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} - a^2\frac{\partial^2\eta}{\partial k^2} + \frac{H^2}{\varrho 2}\int_0^t \frac{\partial\eta}{\partial t}\,dx = \frac{EH}{R\varrho}.$$

Eine Lösung, die η für $x = 0$ und $x = 1$ gleich Null macht, erhalten wir, wenn wir ansetzen

$$\eta = \sum \varphi_S \sin s\pi x.$$

[1]) Die allgemeine Theorie des Saitengalvanometers führt zu langwierigen Rechnungen, die ich in einer Arbeit: Over de theorie van den Snaar galvanometer van Einthoven, Proc. Amsterdam 1914, S. 572 (Holl.), entwickelt habe.

Dann ergibt sich

$$\frac{d^2\eta_s}{dt^2} + \alpha^2\eta_s + \frac{4H^2}{\pi\varrho RS}\sum\frac{1}{R}\frac{d\eta_k}{dt} = \frac{2}{s\pi}\frac{EH}{R\varrho}. \tag{4}$$

Wenn wir nun R als sehr groß betrachten, erhalten wir Schwingungen, deren Frequenz gegeben ist durch die Gleichungen

$$p^2 + \frac{4H^2}{\varrho s^2 R\pi}p + a^2 s^2\pi^2 = 0.$$

Jede Schwingung findet in der Weise statt, daß $\eta_s = A_s e^{p_s\tau}$, $\eta_k = A'_{Sx}e^{p_S\tau}$; es werden also für jede Frequenz p_S alle Schwingungen angeregt, die bei einer nicht im Felde befindlichen Saite nur unabhängig schwingen können; wenn man die Größe A'_{sx} berechnet, zeigt sich leicht, daß ihr Einfluß von höherer Ordnung als $1/R$ ist. Wir betrachten also nur η_s.

Für η_S finden wir in Gleichung (3), die Glieder mit $\frac{d\eta_k}{dt}$ vernachlässigend, wenn $\varkappa \neq s$ ist, was gestattet ist:

$$\eta_s = \frac{2H}{\pi\varrho s\nu_s}R\int_0^t E(\xi)\,e^{p(\xi-t)}\sin\nu(t-\xi)\,d\xi,$$

wo

$$p = \frac{4H^2}{\varrho s^2 R\pi}$$

und

$$\nu^2 = a^2 s^2\pi^2 - \left(\frac{4H^2}{\varrho s^2 R\pi}\right)^2$$

gesetzt ist. Hieraus ergibt sich für

$$\overline{\eta_s^2} = \frac{4H^2}{\pi^2\varrho^2 s^2\nu^2 R^2}\left(\frac{1}{2p} - \frac{2p}{4p^2+4\nu^2}\right)2RkT = \frac{2kT}{\pi^2 S}\frac{1}{s^2}.$$

Für

$$\frac{1}{2}\int\left(\frac{\partial\eta_s}{\partial x}\right)^2 S\sin^2 s\pi x\,dx$$

findet man wieder $\frac{kT}{2}$, und für

$$\overline{\eta_{1/2}^2} = \sum\overline{\eta_s^2} = \frac{2kT}{S\pi^2}\sum\frac{1}{s^2},\quad s\text{ (ungerade)}$$

$$\overline{\eta_{1/2}^2} = \frac{kT}{4S}.$$

Also genau denselben Wert wie vorher. Es ist natürlich möglich, die Theorie zu entwickeln, wenn Saite und Stromkreis verschiedene Temperaturen haben.

Utrecht, den 24. Januar 1927.

Die elektrische Doppelbrechung des kolloiden Benzopurpurins.

Versuch einer systematischen Untersuchung.

Von **Th. Wereide** in Oslo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Januar 1927.)

Die elektrische Doppelbrechung des Benzopurpurins wird in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Verdünnung, Leitfähigkeit und Ionenzusatz quantitativ studiert.

Der Kerreffekt in kolloiden Lösungen, der zuerst von Diesselhorst, H. Freundlich und W. Leonardt[1]) bei Vanadinpentoxyd nachgewiesen und später von Y. Björnstahl quantitativ gemessen worden ist, wird bekanntlich von einer Strömungsdoppelbrechung begleitet, die besonders von Freundlich, Zocher[2]) und ihren Schülern studiert worden ist.

Beide Effekte sind besonders deutlich bei Benzopurpurin. Freundlich, Schuster und Zocher[3]) haben in einer besonderen Arbeit die Strömungsdoppelbrechung dieses Stoffes einer systematischen Untersuchung unterworfen. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt, eine ähnliche Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung mitzuteilen.

Apparatur und Methode. Während eines Studienaufenthalts am Kaiser Wilhelm-Institut bei Prof. Freundlich und Dr. Zocher sind die verschiedenen Methoden studiert worden, wonach ein Apparat von Carl Leiss angefertigt worden ist. Der Apparat ist eine Kombination eines im Kaiser Wilhelm-Institut benutzten und des von Björnstahl[4]) benutzten, d. h. man kann nach Belieben das eine oder das andere Verfahren anwenden.

Homogenes Licht von einem Monochromator wird durch einen Nicol linear polarisiert und trifft danach das Objekt (hier die Lösung). Der Winkel zwischen der optischen Achse der Lösung (Richtung des elektrischen Feldes) und der Schwingungsebene (des elektrischen Vektors) des Lichtes ist 45°.

---

[1]) Elster-Geitel-Festschrift S. 476. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915.

[2]) ZS. f. phys. Chem. **98**, 293, 1921.

[3]) Ebenda **105**, 119, 1923.

[4]) Yngne Björnstahl, Experimental Studies on The Accidental double Refraction in Colloids, Uppsala 1924.

Die experimentelle Aufgabe besteht darin, das Licht nach Durchgang durch die Lösung zu analysieren.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen wird die folgende Orientierung notwendig sein:

Rechnet man (Fig. 1) den Schwingungsvektor des Lichtes vom Koordinatenanfangspunkt aus, so beschreibt der Endpunkt des Vektors vor dem Durchgang durch die Lösung eine gerade Linie P. Nach dem Durchgang durch die Lösung ist diese Gerade in eine Ellipse verwandelt, die in dem Rechteck mit den Seiten $2X'$ und $2Y'$ eingeschrieben und deren Achse P' gegen P gedreht ist.

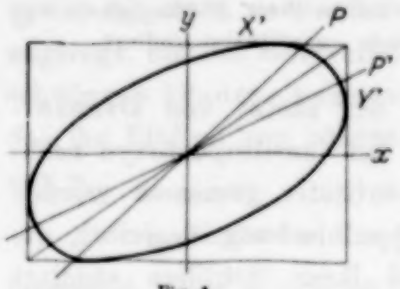


Fig. 1.

Dies bedeutet, daß zweierlei Änderungen eingetreten sind:

Die Elliptizität bedeutet, daß die x-Komponente relativ zur y-Komponente um den (positiven oder negativen) Betrag Δ verzögert worden ist, und diese Verzögerung nimmt man als (positives) Maß für die Doppelbrechung. (In einer gestreckten Glasplatte wird der Schwingungsvektor längs der gestreckten Richtung verzögert, d. h. die Glasplatte wird in der gestreckten Richtung positiv doppelbrechend.)

Die Drehung der Ellipse bedeutet, daß X' relativ zu Y' um den (positiven oder negativen) Bruchteil $(Y' - X')/X'$ vermindert worden ist, und diese Verminderung nimmt man als positives Maß für den Dichroismus. Doch kann der Dichroismus nicht direkt aus der Drehung erzielt werden, denn die Achse der Ellipse fällt mit der Diagonale des Rechtecks im allgemeinen nicht zusammen.

Zur Messung dieser beiden Effekte wird die Phasenänderung Δ mittels des Babinet-Soleilschen Kompensators aufgehoben, wobei Δ direkt auf dem Babinet-Soleilschen Kompensator abgelesen wird. Die Genauigkeit der Kompensation und damit auch der Messung wird durch zwei gekreuzte Glimmerplatten erhöht.

Bei dieser Kompensation geht das elliptische Licht in lineares Licht von der Schwingungsrichtung P' über. Die Richtung wird durch einen zweiten (mit Leiss' Halbschattenapparat versehenen) Nicol festgestellt, wonach sich der Dichroismus leicht berechnet.

Die Kerrzelle besteht aus zwei versilberten, rechtwinkligen Platten von der Größe $11 \cdot 1{,}9 = 20{,}9\ \text{cm}^2$, die als Elektroden dienen und deren Abstand geändert werden kann. Die übrigen Wände der Zelle bestehen

aus Glas. Die Potentialdifferenz der zwei Elektroden beträgt 220 Volt; der Wechselstrom hat 50 Perioden pro Sekunde. Durch Änderung des Elektrodenabstands erhält man eine elektrische Feldstärke von 220 Volt/cm und größer.

Die Doppelbrechung als Funktion der Zeit. Zur Herstellung der Lösung wird ein Reservoir von 0,353 g Benzopurpurin in 2856 g Wasser benutzt (Gewichtskonzentration $c = 95 . 10^{-6}$). Bekanntlich enthält eine solche Lösung etwas NaCl, das nach dem von Freundlich[1]) angegebenen Verfahren entfernt werden kann. Da aber der Elektrolyt die Doppelbrechung nicht merklich beeinflußt, ist er nicht entfernt worden.

Läßt man die Lösung stehen, so geht die Doppelbrechung gradweise zurück, wie die folgenden, bei 314 Volt/cm vorgenommenen Messungen zeigen:

Zeit Tage	Kerreffekt Δ Wellenlänge
0	0,091
1	0,062
4	0,0274
7	0,0114
22	0,0023

Hier handelt es sich um aus derselben Lösung zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben. Wenn man dagegen aus derselben Lösung zu verschiedenen Zeiten Verdünnungen herstellt, so spielt das Alter eine geringere Rolle.

Im folgenden handelt es sich um Lösungen, deren Alter noch keinen merklichen Einfluß hat.

Die Doppelbrechung als Funktion der Konzentration. Es wird die Konzentration der Lösung innerhalb der Grenzen variiert, in denen die Doppelbrechung bequem gemessen werden kann. Da die Ermittlung des Effekts mit Schwierigkeiten verbunden ist (genaue Füllung der Kerrzelle, möglichst kurze Einstellung des elektrischen Feldes usw.), muß man eine ziemlich große Zahl von Messungen ausführen, um brauchbare Resultate zu erhalten.

In umstehender Tabelle ist eine Reihe von drei Parallelmessungen ausgewählt und deren Mittelwert berechnet.

Wie man sieht, ist die Abhängigkeit nicht linear. Wenn die Konzentration von 1 bis 16 wächst, steigt Δ nur von 1 bis 7,74. Für diese

[1]) l. c.

Erscheinung kann man eine oder beide der folgenden Erklärungen versuchen.

1. Die Micellen sind bei verschiedenen Konzentrationen dieselben, werden aber gegenseitig voneinander beeinflußt in der Weise, daß ein kleinerer Abstand den Kerreffekt jeder Micelle vermindert.

$c \cdot 10^6$	$\Delta \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$ (Mittel)
$5{,}9 = c_0$	9,1 8,0 8,0	$8{,}4 = \Delta_0$
$11{,}8 = 2\,c_0$	14,9 14,9 13,7	$14{,}5 = 1{,}72\,\Delta_0$
$23{,}7 = 4\,c_0$	22,8 25,1 25,1	$24{,}3 = 2{,}89\,\Delta_0$
$47{,}5 = 8\,c_0$	40 40 40	$40 = 4{,}76\,\Delta_0$
$95 = 16\,c_0$	65 67 63	$65 = 7{,}74\,\Delta_0$

2. Die Struktur der Micellen ist von der Konzentration abhängig, indem eine Zunahme der Konzentration die Effektivität der Micellen hindert.

Wie später gezeigt wird, scheinen vorhandene Elektrolytionen von relativ geringem Einfluß zu sein.

Die Doppelbrechung als Funktion der Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit der Kolloide ist gewöhnlich hauptsächlich vorhandenen Elektrolyten zuzuschreiben. Da nun bei Einstellung des elektrischen Feldes die Ionen sich viel schneller als die Micellen bewegen, wäre es möglich, daß die Bewegung der Ionen eine Orientierung der Micellen, also einen Kerreffekt hervorrufen könnte. Es ist danach von Interesse, den Kerreffekt mit der elektrischen Leitfähigkeit zu vergleichen.

1. Änderung der Leitfähigkeit durch Verdünnung.

Die Konzentrationen sind dieselben wie oben. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ wird als $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^3$ berechnet.

Hiernach scheint die Doppelbrechung mit der spezifischen Leitfähigkeit angenähert proportional zu sein. Dies gilt aber nur bei Ver-

dünnung ohne sonstige Änderungen der Lösung. Ändert man dagegen die Leitfähigkeit durch Zusatz von Elektrolyten, so gilt die Proportionalität nicht, wie die folgenden Versuche zeigen.

$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$ (Mittel)	$\Delta \cdot 10^3$ (Mittel)
14,4 15,2 13,7	$14{,}4 = \varkappa_0$	$8{,}4 = \Delta_0$
25,7 24,2 22,9	$24{,}2 = 1{,}68\,\varkappa_0$	$14{,}5 = 1{,}72\,\Delta_0$
39,9 41,0 38,1	$39{,}9 = 2{,}77\,\varkappa_0$	$24{,}3 = 2{,}89\,\Delta_0$
66,8 68,7 70,7	$68{,}7 = 4{,}77\,\varkappa_0$	$40 = 4{,}76\,\Delta_0$
110 109 112	$110 = 7{,}64\,\varkappa_0$	$65 = 7{,}74\,\Delta_0$

II. Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Elektrolyten.

Von derselben Lösung[1]) nimmt man vier Teile. Der eine Teil wird mit Wasser zunächst auf das doppelte und dann auf das vierfache Volumen verdünnt, wobei Doppelbrechung und Leitfähigkeit gemessen werden. Den zweiten Teil behandelt man ebenso, nur wird eine HCl-Lösung anstatt Wasser benutzt. Zu dem dritten Teil nimmt man H_2SO_4 und zu dem vierten NaOH. Die Messung der Leitfähigkeit und der Doppelbrechung gibt dann das folgende Resultat:

		Verdünnung mit							
		Wasser $\varkappa \cdot 10^6 = 4{,}9$		HCl-Lösung $\varkappa \cdot 10^6 = 209$		H_2SO_4-Lösung $\varkappa \cdot 10^6 = 223$		NaOH-Lösung $\varkappa \cdot 10^6 = 203$	
	1	2	4	2	4	2	4	2	4
$\varkappa \cdot 10^6$ vor Einwirkung des Feldes	63	39	22	104	134	117	142	119	145
$\Delta \cdot 10^3$ nach 2 Sekunden	57	35	**21**	35	**14**	35	**15**	35	**18**
$\varkappa \cdot 10^6$ nach 2 Sekunden	63	39	22	91	113	104	140	110	140

1 = ursprüngliche Lösung, 2 = doppelte Verdünnung, 4 = vierfache Verdünnung.

[1]) Diese Lösung ist nicht mit der obigen identisch, was aus der etwas geänderten Relation zwischen Doppelbrechung und Leitfähigkeit hervorgeht.

Die Bestimmung der Doppelbrechung bei Zusatz von Elektrolyten ist nicht ohne Schwierigkeit. Die erhöhte elektrische Leitfähigkeit bedingt nämlich Erwärmung, Polarisation usw. in der Lösung, wodurch die Doppelbrechung gradweise geändert wird. Um den wahren (ursprünglichen) Effekt zu bekommen, muß man die Doppelbrechung ablesen, ehe die erwähnten Störungen noch merkbar geworden sind — in diesem Falle binnen zwei Sekunden, nachdem das elektrische Feld angelegt ist. Man geht in der Weise vor, daß man zunächst einige Probeversuche ausführt, um einen angenäherten Wert zu finden. Danach wird der Apparat vor Anlegung des Feldes auf die Kompensation dieses Wertes eingestellt. Beim Anlegen des Feldes wird dann nur eine kleine Korrektion notwendig, die binnen zwei Sekunden ausgeführt werden kann. Die Messung erfordert zwei Beobachter: der eine schaltet das Feld ein und unterbricht es wieder nach zwei Sekunden; der zweite muß binnen dieser Zeit die Doppelbrechung gemessen haben.

Eine Vergleichung der obigen Zahlen gibt das folgende Resultat:

Bei Erhöhung des Ionengehalts der Lösung tritt (besonders bei HCl- und H_2SO_4-Zusatz) eine merkliche Verminderung der Doppelbrechung ein, wenn die Leitfähigkeit auf ungefähr das Fünffache erhöht worden ist.

Eine zweite Bedingung ist möglicherweise, daß die Konzentration des Farbstoffs hinreichend klein ist.

Der Elektrolytzusatz bewirkt, daß die rote Farbe der Lösung etwas mehr violett wird, ein Zeichen dafür, daß die Micellen selbst in irgend einer Weise geändert werden.

Der Dichroismus. Wenn die Doppelbrechung beträchtlich ist, muß man, um eine genaue Messung ausführen zu können, den Dichroismuseffekt jedenfalls angenähert kompensieren oder messen. Bei den obigen Messungen der Doppelbrechung ist auch der Dichroismus gemessen worden. Da aber die zwei Effekte ziemlich parallel miteinander verlaufen, ist oben, der Einfachheit halber, nur die Doppelbrechung mitgenommen.

Einer Doppelbrechung $\Delta = 34 \cdot 10^{-3}$ entspricht $\frac{X' - Y'}{X'} =$ ungefähr $1 - \mathrm{tg}\,(45 - 3) = 0{,}10$. Dieselbe Doppelbrechung kann unter Umständen mit einem etwas veränderlichen Dichroismus kombiniert sein.

Einfluß der Wellenlänge. Wenn man den Monochromator das ganze Spektrum durchstreichen läßt, hält sich die Doppelbrechung Δ (in Zentimetern gerechnet) angenähert konstant. In Wellenlängen aus-

gedrückt, verhält sich also Δ angenähert umgekehrt wie die bezügliche Wellenlänge des Lichtes.

Zusammenfassung. Die elektrische Doppelbrechung des Benzopurpurins wird bei Änderung der Versuchsbedingungen gemessen, wobei sich die folgenden Hauptresultate ergeben:

Bei Verdünnung mit Wasser ändert sich die Doppelbrechung langsamer als die Konzentration, verhält sich aber hierbei ungefähr wie die elektrische Leitfähigkeit.

Bei Lösungen derselben Farbstoffkonzentration, aber mit verschiedener Elektrolytkonzentration, tritt eine Verminderung der Doppelbrechung ein, wenn die Elektrolytkonzentration hinreichend groß geworden ist.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität, September 1926.

Herstellung kolloider Silberhalogene durch Elektrolyse.

Von **Th. Wereide** in Oslo.

(Eingegangen am 30. Januar 1927.)

Bei Elektrolyse einer Wasserstoff-Halogenlösung unter Benutzung von Silberelektroden bildet sich an der Anode kolloides Silberhalogen, dessen Kathaphorese studiert wird.

Bei Ausführung der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Versuche hat sich eine interessante Nebenerscheinung gezeigt. Es handelt sich um die Messung des Kerreffekts und der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Zusatz eines Elektrolyts bei Anwendung von Wechselstrom mit 50 Perioden/Sek.

Bei dem Elektrolyt HCl zeigte sich hierbei nach einigen Sekunden ein auffallender Tyndalleffekt, der sehr schnell mit der Zeit zunahm. Die Ursache war die Bildung kolloiden Silberchlorids durch Reaktion der Chlorionen auf die Silberelektrode der Kerrzelle. Wiederholung des Versuchs mit HBr und HJ gab dasselbe Resultat.

Um die Gesetzmäßigkeiten dieses Phänomens zu studieren, sind zwei Versuchsreihen vorgenommen.

I. Änderung der Leitfähigkeit während der Kolloidbildung. Die Kerrzelle — mit einer Halogen-Wasserstofflösung gefüllt — wird so aufgestellt, daß das elektrische Feld (Wechselstrom, 50 Perioden/Sek.) momentan ein- und ausgeschaltet werden kann. Ebenso kann man einen Meßapparat für die Leitfähigkeit momentan einschalten, und man überzeugt sich leicht davon, daß während der letzten Einkopplung weder der Tyndalleffekt noch eine Änderung der Leitfähigkeit eintritt. Ein aufgestelltes Kathometer gibt Sekundenschläge an. Nach Einwirken des elektrischen Feldes während je einer Sekunde wird das Feld ausgeschaltet und die Leitfähigkeit sukzessiv gemessen.

Bei einem Elektrodenabstand von 0,7 cm und einer Feldstärke von 314,3 Volt/cm erhält man dann die folgenden Werte der Leitfähigkeit:

Zeit	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa \cdot 10^6$ . . .	268	150	95	72	58	49	44	39	36	33	30	29

Dies entspricht einem ursprünglichen Verminderungskoeffizienten

$$\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_0 = 131 \cdot 10^{-6}$$

oder

$$\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_0 = 0{,}49.$$

Die Leitfähigkeit wird in der ersten Sekunde auf ungefähr die Hälfte vermindert, trotzdem der elekrische Strom in dieser Zeit 100 mal seine Richtung geändert hat.

Für HBr erhält man ungefähr

$$\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_0 = 0{,}37,$$

während für HJ die Leitfähigkeit ziemlich unverändert bleibt.

Vermindert man den Elektrodenabstand, so nimmt der Effekt stark zu. So erhält man für HCl bei einem Elektrodenabstand von 1 cm (Feldstärke 220 Volt/cm)

$$\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_0 = 0{,}24.$$

während ein Elektrodenabstand von 0,4 cm (Feldstärke 550 Volt/cm)

$$\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_0 = 1{,}5$$

ergibt.

II. Die Geschwindigkeit der Silberhalogenmicellen. Bei den vorstehenden Versuchen mit der Kerrzelle ist, wie schon erwähnt, Wechselstrom mit 50 Perioden/Sek. benutzt worden. Trotzdem nimmt die Leitfähigkeit, unter Entwicklung des Tyndalleffekts beinahe ebenso schnell ab, als ob man Gleichstrom von derselben Spannung verwendet hätte.

Um dies Verhalten näher zu studieren, wird ein besonderes Stromgefäß benutzt, in dem der Abstand der Silberelektroden von 10 cm abwärts geändert werden kann. Unter Benutzung von Gleichstrom von 220 Volt bildet sich sofort an der Anode eine Wolke von kolloidem Silberhalogen. Deren Grenze gegen die übrige Lösung ist ziemlich scharf, und man kann somit die Kataphorese des Kolloids quantitativ verfolgen.

Bei Versuchen mit HCl-Lösung erhält man die folgenden Resultate:

Elektrodenabstand 10 cm, Feldstärke 22 Volt/cm.

Weglänge cm	Zeit sec	Mittlere Geschwindigkeit cm sec	Beweglichkeit cm sec/Volt cm
0,2	2	0,1	$450 \cdot 10^{-5}$
0,5	7,5	0,66	$300 \cdot 10^{-5}$

Zum Vergleich wird angeführt:

	Beweglichkeit
H-Ion	$329 \cdot 10^{-5}$ cm sec/Volt cm
OH- „	$180 \cdot 10^{-5}$ „ „
Cl- „	$68 \cdot 10^{-5}$ „ „
Organische Ionen und Kolloidpartikelchen . etwa	$20 \cdot 10^{-5}$ „ „

Zusatz von Gelatine oder Agar setzt die Beweglichkeit stark herab, wie ein Vergleich der folgenden Versuche zeigt:

Elektrodenabstand 5 cm, Feldstärke 44 Volt/cm.

Weglänge cm	Zeit sec	Mittlere Geschwindigkeit cm sec	Beweglichkeit cm sec/Volt cm
3	30	0,1	$230 \cdot 10^{-5}$

Doppelte Verdünnung der HCl-Lösung mit einer Agar-Lösung von der Gewichtskonzentration 0,002 ergibt dagegen:

Weglänge cm	Zeit sec	Mittlere Geschwindigkeit cm sec	Beweglichkeit cm sec/Volt cm
0,5	3,5	0,014	$32 \cdot 10^{-5}$
1,0	6,5	0,015	34
1,5	115	0,013	30
2,0	200	0,010	23

Während also die Beweglichkeit ohne Agar ungefähr zehnmal so groß ist wie gewöhnlich bei Kolloiden, wird sie bei Agar-Zusatz auf den normalen Wert herabgesetzt.

Versuche mit HBr geben eine Beweglichkeit ungefähr wie bei AgCl, während sie bei HJ zwei Drittel davon beträgt.

Bei Anwendung von Wechselstrom entwickelt sich die Kolloidwolke ungefähr mit derselben Geschwindigkeit, aber mehr impulsartig, und die Grenze gegen die übrige Lösung ist diffuser als bei Gleichstrom.

Zusammenfassung. Bei der Elektrolyse einer Wasserstoff-Halogenlösung unter Benutzung von Silberelektroden bildet sich an der Anode kolloides Silberhalogen in der Form einer hellen Wolke, die sich gegen die Kathode bewegt. Die Beweglichkeit wird gemessen und zeigt sich sehr groß, ungefähr wie die des Wasserstoffions.

Zusatz von Agar setzt die Beweglichkeit auf den bei Kolloiden normalen Wert herab.

Auch bei Wechselstrom tritt das Phänomen auf und verläuft mit ungefähr derselben Geschwindigkeit wie bei Gleichstrom.

Das erweiterte Gesetz von Matthiessen.

Von **W. Geiss** und **J. A. M. v. Liempt** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 7. Februar 1927.)

Das für Legierungen aufgestellte Gesetz von Matthiessen $\alpha\varrho = \text{const.}$ wird erweitert auf die bei Kaltbearbeitung reiner Metalle veränderten elektrischen Eigenschaften, das an den Metallen Wolfram, Molybdän, Nickel und Platin untersucht und bestätigt gefunden wurde.

Das bekannte Gesetz über das elektrische Verhalten von Zweistoffsystemen hat Matthiessen ursprünglich formuliert wie folgt[1]):

„Die gefundene prozentische Abnahme in der Leitungsfähigkeit einer Legierung zwischen 0 und 100° C verhält sich zu der berechneten wie die beobachtete Leitungsfähigkeit der Legierung bei 100° C zu der berechneten bei 100° C."

Unter „berechneter Leitungsfähigkeit" wird hierbei die „aus den Volumina entsprechenden Paralleldrähten der komponierenden Metalle" sich ergebende Leitfähigkeit verstanden.

In dieser Form ist das Matthiessensche Gesetz Anlaß geworden zu einer ganzen Reihe mehr oder weniger mathematischer Untersuchungen zur Berechnung der Leitfähigkeit von mischkristallfreien Legierungen, bei welchen die Komponenten ein mechanisches Gemenge bilden[2]). Die bemerkenswerteste Arbeit von Lichtenecker hat zu der sogenannten logarithmischen Mischungsregel geführt:

$$\log \varrho_m = p \log \varrho_1 + (p-1) \log \varrho_2 \tag{1}$$

oder auch

$$\varrho_m = \varrho_1^p \cdot \varrho_2^{p-1}, \tag{1a}$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die spezifischen Widerstände, p und $(1-p)$ die Volumenanteile der beiden Komponenten bedeuten. Diese Regel gilt — und das ist ihr wesentlicher Vorzug — ebenso, wenn man die Leitfähigkeiten zugrunde legt. Ihre Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung ist für die praktisch vorkommenden Fälle der Legierung zweier Leiter ohne Mischkristallbildung eine recht gute.

---

[1]) W. Matthiessen und C. Vogt, Pogg. Ann. **122**. 47, 1864.

[2]) Literatur siehe W. Guertler, Handb. der Metallographie, Bd. 2, Teil 2, S. 245 ff., 884 ff.

Allerdings kommt auch dieser Regel eine unbegrenzte Gültigkeit nicht zu. Für ein Gemenge aus einem Leiter und einem Isolator ergäbe sich nämlich immer ein Mischwiderstand $\varrho_m = \infty$, wie gering auch die Konzentration des Nichtleiters sein möge, was durch die Erfahrung bekanntlich keine Bestätigung findet.

Um nur ein Beispiel zu nennen, so fanden wir für einen reinen rekristallisierten Wolframdraht $\varrho_0 = 0{,}0500$, für einen Wolframdraht mit zwei Volumprozenten Thoroxyd einen um 6 Proz. höheren Wert: $\varrho_0 = 0{,}0530$; d. h. aber, daß die beobachtete Leitfähigkeit λ für den Grenzfall ($\lambda_2 = 0$) nahezu gleich der nach der Newtonschen Mischungsregel berechneten gefunden wird.

Das Gesetz von Matthiessen erlangt aber seine eigentliche praktische Bedeutung erst für die mischkristallbildenden Legierungen, wo die beobachteten Werte schon bei kleinen Zusätzen eines Metalls zu einem zweiten oft vollkommen von den nach der Mischungsregel berechneten Werten abweichen. Für diesen zweiten Fall hat Matthiessen seinem Gesetz aber noch eine andere, weniger bekannte Fassung [1]) gegeben, welche lautet:

„Die prozentische Abnahme in der Leitungsfähigkeit eines unreinen Metalls zwischen 0 und 100° C verhält sich zu der des reinen Metalls zwischen 0 und 100° C wie die Leitungsfähigkeit des unreinen Metalls (λ') bei 100° C zu der des reinen Metalls (λ) bei 100° C."

Hier wird also auf jede Berechnung verzichtet und lediglich angenommen:

$$\frac{\frac{\lambda'_0 - \lambda'_{100}}{\lambda'_0}}{\frac{\lambda_0 - \lambda_{100}}{\lambda_0}} = \frac{\lambda'_{100}}{\lambda_{100}}. \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung folgt ohne weiteres durch einfache Umformung:

$$\varrho_{100} - \varrho_0 = \varrho'_{100} - \varrho'_0 \tag{3}$$

oder, wenn der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes definiert wird durch

$$\alpha = \frac{\varrho_{100} - \varrho_0}{100\,\varrho_0}, \tag{4}$$

so gilt

$$\varrho_0 \cdot \alpha = \text{const.}$$

[1]) l. c. S. 61.

Selbstverständlich gilt diese Gleichung nur für relativ geringe Konzentrationen des Zusatzmetalls, wie ja auch aus der Fassung des Gesetzes ohne weiteres deutlich ist.

Das Gesetz ist für die meisten binären Legierungen recht gut erfüllt. Vor einiger Zeit konnten wir seine Gültigkeit auch für die Wolfram-Molybdänlegierungen feststellen[1]).

Die bekanntesten Abweichungen von den Matthiessenschen Regeln bilden die Legierungen mit der Eisengruppe. Man wird hier vielleicht die Erklärung heranziehen können, daß die Eisenmetalle in diesen Legierungen ganz oder teilweise in der β-Modifikation in das Raumgitter eintreten[2]). Hierauf weist auch die Eigentümlichkeit hin, daß die Eisen-, Nickel- und Kobaltlegierungen zum Teil magnetisch, zum Teil unmagnetisch sind.

Vor einiger Zeit fanden wir bei der Untersuchung des elektrischen Leitvermögens von Wolframdrähten, daß sich bei der Kaltbearbeitung sowohl der Widerstand als auch sein Temperaturkoeffizient ändern, jedoch immer in der Weise, daß das Produkt aus beiden Werten konstant bleibt, und dieses Produkt unabhängig ist sowohl von der Ziehtemperatur als auch von einem etwaigen späteren Ausglühen[3]).

Diese Ausdehnung des Gesetzes von Matthiessen auch auf die kalt bearbeiteten Metalle haben wir noch für eine Reihe anderer Metalle untersucht, bei welchen relativ große Änderungen des Leitvermögens infolge der Kaltbearbeitung zu erwarten sind.

Die folgenden eigenen Messungen beziehen sich auf Wolfram, Molybdän, Nickel und Platin und sind in tabellarischer Form angegeben. Der

Tabelle 1. Wolfram.

Vorbehandlung	Durchmesser in a	Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^2$ bei 20^0	Temperaturkoeffizient $\alpha \cdot 10^3$	$\alpha \cdot \varrho \cdot 10^5$
Rekristallisierter Draht . . .	—	5,49	482	264
Gezogen auf	150	5,90	444	262
„ „	100	6,29	416	262
„ „ (bei 20^0) . . .	13	8,27	314	260
Ausgeglüht auf 1625^0	100	5,79	450	261
„ „ 2000	100	5,76	456	262
„ „ 2200	100	5,72	457	261

[1]) ZS. f. Metallk., Juni 1925.
[2]) ZS. f. Metallk., Juli 1926, S. 216.
[3]) ZS. f. anorg. Chem. **143**, 259, 1925.

Tabelle 2. Molybdän.

Nr.	Vorgeschichte	Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^2$ bei 20°	Temperaturkoeffizient $\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot \varrho \cdot 10^6$
1	Gezogen bis 500 μ	6,10	423	262
2	1 rekristallisiert	6,15	440	271
3	1 kaltgezogen bis 100 μ	6,75	387	261
4	3 rekristallisiert	6,25	420	262
5	3 kaltgezogen bis 30 μ	7,25	371	269
6	5 rekristallisiert	6,35	420	267
7	5 ausgeglüht 1500° C	6,30	419	263
8	5 „ 1100	6,20	420	260
9	5 „ 700	6,30	405	255
10	5 „ 500	6,60	398	263
	Vergleich:			
	Einkristall aus sehr rein. Molybdän	5,53	476	264

Tabelle 3. Nickel.

Nr.	Vorgeschichte	Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^2$ bei 20°	Temperaturkoeffizient $\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot \varrho \cdot 10^6$
1	Gezogen auf 400 μ und ausgeglüht	8,75	568	497
2	1 auf 200 μ kaltgezogen	8,83	556	492
3	2 „ 100 μ „	9,10	548	499
4	3 „ 50 μ „	9,10	544	495
5	4 „ 25 μ „	9,45	539	510
6	2 ausgeglüht	8,55	587	502
7	3 „	8,60	601	515
8	4 „	8,40	600	500
9	5 „	8,40	601	505
	Vergleich:			
	Sehr reines Nickel [1])	7,10	706	502

Tabelle 4. Platin.

Nr.	Vorgeschichte	Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^2$ bei 20°	Temperaturkoeffizient $\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot \varrho \cdot 10^6$
1	Gezogen auf 400 μ	10,8	386	417
2	1 kaltgezogen auf 200 μ	10,8	383	413
3	2 „ „ 100 μ	10,8	381	412
4	3 „ „ 50 μ	10,8	380	410
5	4 „ „ 25 μ	11,5	359	413

spezifische Widerstand ϱ ist gegeben in $\Omega\,\mathrm{mm^2/m}$, der Temperaturkoeffizient α ist gemessen zwischen 20 und 100° C.

[1]) W. Geiss und J. A. M. v. Liempt, ZS. f. Metallk. 1925, Juniheft.

Die heiße Zone im Ofen beim Ausglühen beträgt in allen Fällen 50 cm, die Durchführgeschwindigkeit etwa 20 m/Min.

Merkwürdig ist bei letzterem, daß erst bei starkem Deformationsgrad plötzlich der Temperaturkoeffizient fällt; der Draht ließ sich auch nicht weiter als 25 μ ziehen, und nach dem Ausglühen auf diese Dicke war er zu spröde zur Messung.

Zusammenfassung.

Das Gesetz von Matthiessen gilt auch für bearbeitete Metalle.

Diese Erweiterung des Gesetzes hat sich außer für Wolfram für die untersuchten Metalle Molybdän, Nickel und Platin als richtig erwiesen.

Eindhoven, Physikalisch-Chemische Laboratorien der Philips' Glühlampenfabriken A.-G., Eindhoven (Holland), 11. Dezember 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Ein Versuch zur magnetischen Beeinflussung des Comptoneffekts.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 18. Februar 1927.)

Die bekannte Deutung des Comptoneffekts als Streuvorgang an einem bewegten Elektron führt zu der Vermutung, daß der Comptoneffekt sich durch ein Magnetfeld beeinflussen läßt. Allerdings ist die Größe des zu erwartenden Einflusses auf dieser primitiven Grundlage nicht ohne Willkür angebbar, und vom strengen (undulationsmechanischen) Standpunkt ist das Problem noch nicht behandelt. Experimente in dieser Richtung, die ich auf Vorschlag von Herrn Prof. v. Laue ausgeführt habe, sind negativ ausgelaufen. Hierbei befand sich der mit W*K*-Strahlung bestrahlte Streukörper (Paraffin) zwischen den Polen eines Elektromagneten; senkrecht sowohl zur Primärrichtung als auch zur Feldrichtung wurden Intensität und Absorptionskoeffizient der Streustrahlung ohne und mit Feld gemessen; die Feldstärke betrug bis 20000 Γ. Weder das Anschalten noch das Kommutieren des Feldes war von meßbarem Einfluß. Nach Maßgabe der erreichten Meßgenauigkeit ist zu schließen, daß ein Magnetfeld von 20000 Γ die Intensität der gestreuten W*K*-Strahlung um nicht mehr als 0,5 Proz., ihre Wellenlänge um nicht mehr als 0,7 X-E. ändert.

Charlottenburg, Januar 1927.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. I.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs.

Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1926.)

Die Walztextur des Aluminiums wurde an Hand von 13 Aufnahmen in verschiedenen Richtungen untersucht. Die Lagenmannigfaltigkeiten der {100}-, {111}- und {110}-Flächen sind in Polfiguren wiedergegeben. Der Befund wird näherungsweise durch eine vierfache Kristallage mit einer [335]-Richtung in der Nähe der Walzrichtung und einer {135}-Ebene etwa parallel zur Walzebene erklärt. Die Walzlagen der anderen Metalle des kubisch-flächenzentrierten Systems nach den Untersuchungen anderer Forscher zeigen mit dem experimentellen Befund eine gute Übereinstimmung.

Im Einklang mit den allgemeinen Beobachtungen an kaltverformten Stoffen ist auch bei gewalzten Metallen des regulär-flächenzentrierten Kristallsystems eine durch die Symmetriebedingungen des Verformungszustandes bestimmte Textur festgestellt worden. Und zwar wird angenommen, daß sich niedrig indizierte kristallographische Achsen mehr oder weniger vollständig parallel den Hauptverformungsrichtungen einstellen. Jedoch geben die einzelnen Beobachter verschiedene kristallographische Lagen für die Walztextur an. Ähnlich widersprechend sind die Angaben verschiedener Forscher über die bei der Rekristallisation auftretenden Veränderungen der Walztextur.

Es ist aber unwahrscheinlich, daß Stoffe mit gleichem Gitter unter gleichen Bedingungen verschiedenes Verhalten zeigen. Wir haben daher durch Röntgenuntersuchungen an Aluminium und Kupfer unter Heranziehung der in der Literatur gegebenen Aufnahmen versucht, die vorhandenen Widersprüche zu klären.

Versuchsausführung.

a) Ausgangsmaterial: Um eindeutige Ergebnisse zu erhalten, muß das Ausgangsmaterial bestimmten Anforderungen genügen. Erstens darf es keinerlei Bevorzugung irgendwelcher Richtungen zeigen [wie das z. B. bei gegossenem oder kaltverformtem oder auch bei Elektrolytmaterial[1]) meist der Fall ist]. Wenn wir nämlich zunächst den „Ein-

[1]) R. Glocker und E. Kaupp, ZS. f. Phys. **24**, 121—139, 1924.

kristall" betrachten[1]), so strebt dieser bei der Verformung zwar stets der gleichen Endlage zu. Jedoch ist die Orientierung bei endlicher Verformung außer von dem Formänderungsbetrage noch von der Anfangsorientierung des Kristalls abhängig. Auch beim Kristallhaufwerk wird also der untersuchte Endzustand bis zu einem gewissen Grade vom Ausgangszustand abhängig sein. Vom physikalischen Standpunkt aus wird man einen Anfangszustand vorziehen, in dem keinerlei Richtungsbevorzugung der Kristallkörnchen vorhanden ist. Denn dieser Zustand ist, wenn man nicht zu kleine Bereiche betrachtet, als isotrop anzusehen, ist einfach definiert und, wie noch gezeigt wird, ohne große Schwierigkeiten reproduzierbar. Damit das Material als quasiisotrop angesprochen werden kann, darf auch die Korngröße nicht über einen bestimmten Betrag hinausgehen.

Wie bei jeder Untersuchung, wird es erwünscht sein, mit einem Material von möglichst großer chemischer Reinheit oder wenigstens bekannter Zusammensetzung zu arbeiten.

b) Apparatur: Die Röntgenbilder wurden mit einer Lilienfeldröhre mit Molybdänantikathode aufgenommen[2]) (Wellenlänge der K_α-Linie

Fläche	Glanzwinkel		Radius des Debyekreises	
			Al	Cu
			Plattenabstand[3])	
	Al: $a = 4{,}06$ Å	Cu: $a = 3{,}66$ Å	$r = 56$ mm	$r = 32$ mm
	$K_\alpha = 0{,}71$ Å			
111	8° 45′	9° 40′	17,6	11,2
200	10 05	11 10	20,6	13,1
220	14 20	15 55	30,6	19,8
113	16 55	18 50	37,5	24,7
222	17 40	19 40	39,7	26,2
420	—	25 40	—	40.0
422	—	28 25	—	48,9
	$K_\beta = 0{,}63$ Å			
111	7° 40′	8° 30′	15,4	9,8
200	8 55	9 50	18,0	11,4
220	12 35	13 55	26,3	16,9
113	14 50	16 25	31,9	20,6
222	15 30	17 10	33,7	21,8
420	—	22 30	—	32,0
422	—	24 40	—	37,3

[1]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58—116, 1923; G. J. Taylor und F. Elam, Proc. Roy. Soc. **108**, 28—51, 1925; u. a.

[2]) 70 kV Spannung, 7 m A Stromstärke, 30—120 min Belichtungsdauer.

[3]) Die Angaben beziehen sich auf die Reproduktionen.

des Molybdäns 0,71 Å, der K_β-Linie 0,63 Å). Die günstigste Präparatdicke ist dabei nach früheren Erfahrungen für Aluminium zwischen 1 und 2 mm und für Kupfer $\sim$ 0,05 mm. Die Reflexe niederer Ordnung wurden auf einer Platte senkrecht zum unabgelenkten Strahl aufgenommen, so daß die für jede Netzebenenschar charakteristischen Reflexe auf konzentrischen Kreisen um den Primärfleck liegen. Auf den Platten treten die in der Tafel zusammengestellten Interferenzen auf.

Davon wurden für die Untersuchung der Walztextur die 111-, 200- und 220-Reflexe der K_α-Linie vollständig ausgewertet. Für Kupfer wurde der Plattenabstand [1]) etwas kleiner gewählt, da bei geglühtem Material die 113-Reflexe eine besonders auffallende und charakteristische Anordnung zeigen. Eine genaue Auswertung der Intensitäten ist sehr umständlich und infolge der verschiedenen Dicke des Präparats in den verschiedenen Durchleuchtungsrichtungen von unsicherem Wert. Eine Korrektur auf Absorption wäre an sich möglich. Wir haben darauf jedoch verzichtet, weil, wie Fig. 15, 16 und 17 zeigen, die Messungen verschiedener Platten, für die die Reflexionskreise in abweichenden Richtungen (d. h. mit verschiedener Absorption) durch dieselbe Gegend der Lagenkugel gehen, gut übereinstimmende Werte geben. Diese Korrektur würde also die Bereiche nur innerhalb der ohnehin durch die Intensitätsmessung gegebenen Fehlergrenzen verschieben. Eine größere Genauigkeit anzustreben, erscheint aber auch deshalb zwecklos, weil dann das Resultat zwar für das gerade vorliegende Präparat gültig wäre, nicht aber allgemeine Bedeutung besitzt.

Infolgedessen wurden lediglich mit dem Auge zwei Intensitätsunterschiede, entsprechend zwei Stufen der Häufigkeit demgemäß orientierter Kristallgitterbereiche, unterschieden. Die gute Übereinstimmung der aus verschiedenen Platten erhaltenen Bereiche zeigt die Berechtigung dieses Verfahrens.

Die Ergebnisse sind in der in der Kristallographie üblichen Weise dargestellt, daß man sich die Probe im Mittelpunkt einer Kugel denkt. Diese „Polkugel“ oder „Lagenkugel“ wird mit Hilfe der stereographischen Projektion so abgebildet, daß die Durchstoßpunkte der Walzrichtung und der Querrichtung auf den Grundkreis fallen und die Normalrichtung dementsprechend in die Mitte des Netzes. Die näheren Einzelheiten des Auswertungsverfahrens sind früher [2]) angegeben worden.

---

[1]) Bei Aluminium 70 mm, bei Kupfer 40 mm.

[2]) G. Sachs und E. Schiebold, ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 1557—1561 und 1601—1604, 1925.

Da, wie sich gezeigt hat, die durch das Achsenkreuz: Walzrichtung, Normal- und Querrichtung bestimmten Ebenen Symmetrieebenen der Textur sind, wurden alle gefundenen Lagen entsprechend vervierfacht. Da Reflexionskreise aus verschiedenen Aufnahmen einander vielfach überschneiden oder dicht beieinander liegen und die Übereinstimmung der verschiedenen Aufnahmen dabei überraschend gut ist, kann man mit einer Genauigkeit von etwa 5° Gebiete dichtester und weniger dichter Belegung auf der Lagenkugel abgrenzen.

Die Walztextur des Aluminiums.

Die Untersuchung der Walztextur wurde an Aluminium durchgeführt. Aluminium wurde deshalb gewählt, weil es leicht zu bearbeiten und zu durchleuchten ist, und weil es, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, eine scharfe Walztextur gibt.

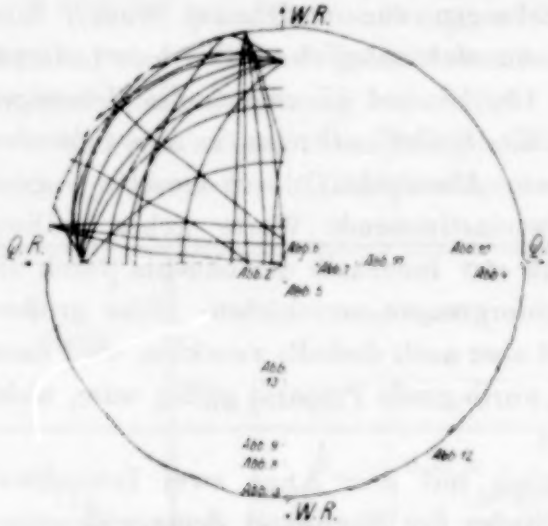
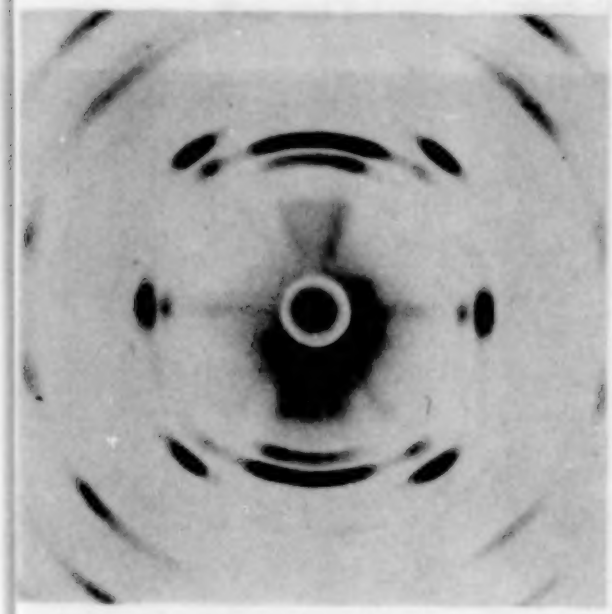


Fig. 1. Die Durchleuchtungsrichtungen und die entsprechenden 111-Reflexionskreise (der Symmetrie gemäß vervielfacht).

a) Die Herstellung der Proben: Gegossenes Aluminium (Reinheitsgrad 99,5 Proz. Al) wurde mehrfach geschmiedet und geglüht. Auf diese Art konnte man nach früheren Erfahrungen [1]) und nach den weiter unten geschilderten Versuchen an Kupfer annehmen, daß die im Gußgefüge vorhandene Grobkörnigkeit und Gleichrichtung der oben geforderten „idealen Anordnung" gewichen war. Der so vorbehandelte Block wurde dann von 20,5 mm auf 0,11 mm (das sind also 99,5 Proz.) Dicke heruntergewalzt.

b) Die Röntgenaufnahmen: Ein herausgeschnittenes Stück des Bleches wurde dann in eine Drehblende eingesetzt und in den aus Fig. 1 zu entnehmenden Richtungen durchleuchtet. Im oberen Quadranten derselben Figur sind die entsprechenden Reflexionskreise für die {111}-Flächen eingezeichnet und der Symmetrieforderung entsprechend vervierfacht. Aus dieser Figur kann man entnehmen, daß im Höchstfall ein

[1]) G. Sachs und E. Schiebold, a. a. O.



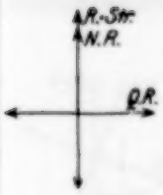


Fig. 2.

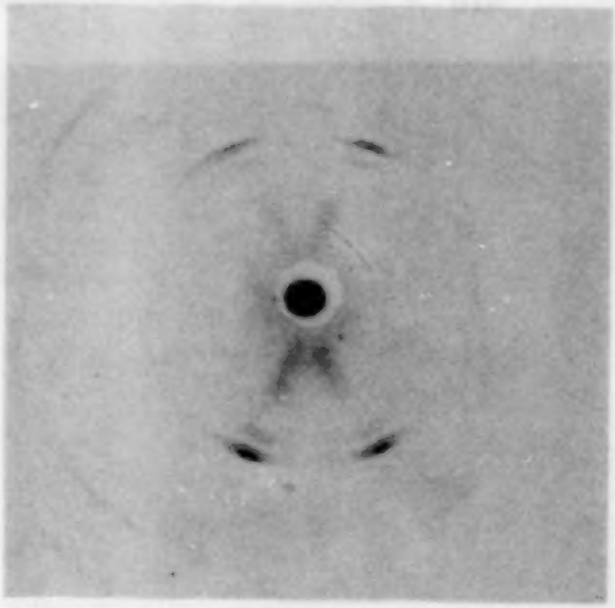


Fig. 3.

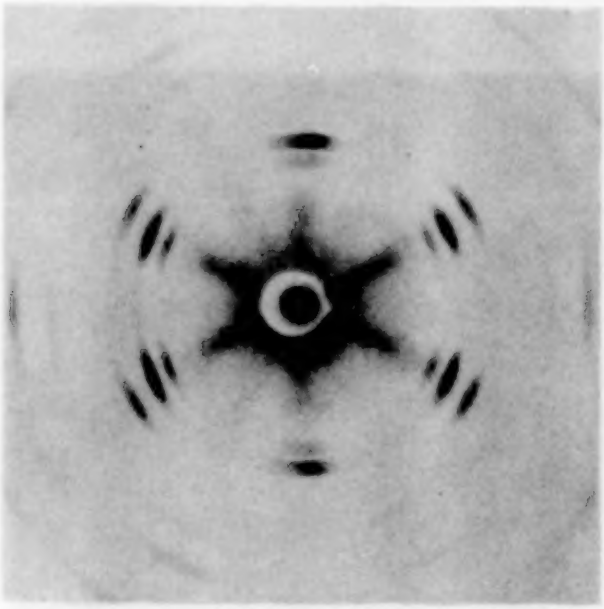


Fig. 4.

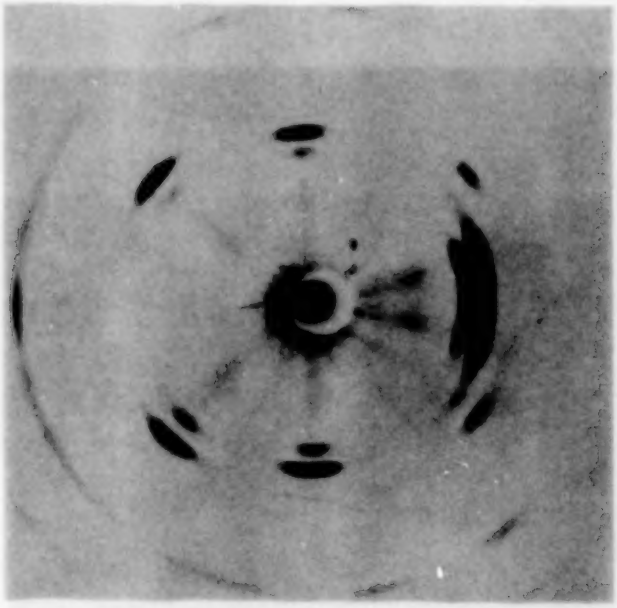


Fig. 5.

Fig. 2 bis 13: Gewalztes Aluminiumblech (99.5 Proz. Höhenabnahme) in verschiedenen Richtungen durchleuchtet. (Die schematischen Zeichnungen geben die gegenseitige Lage von Präparat und Röntgenstrahl in der horizontalen Ebene wieder. Die Platte steht vertikal. *N. R.* = Normalrichtung, *W. R.* = Walzrichtung, *Q. R.* = Querrichtung in der Walzebene.)

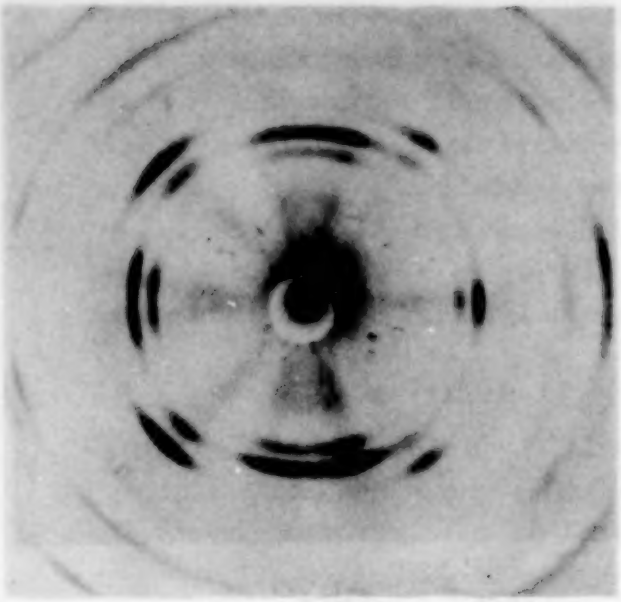


Fig. 6.

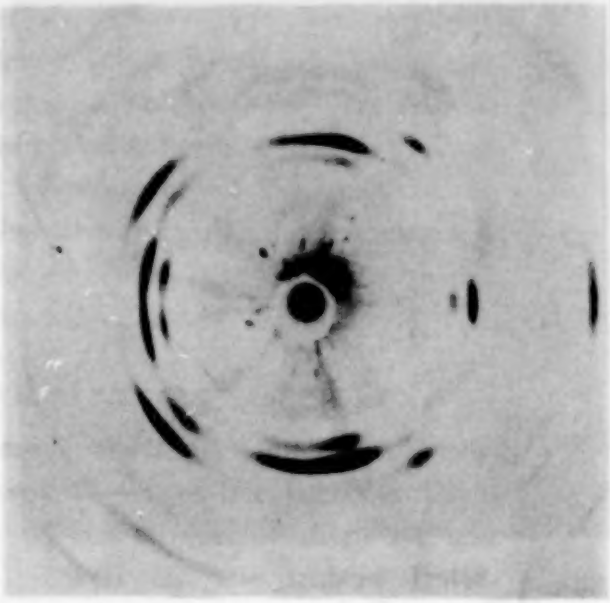


Fig. 7.

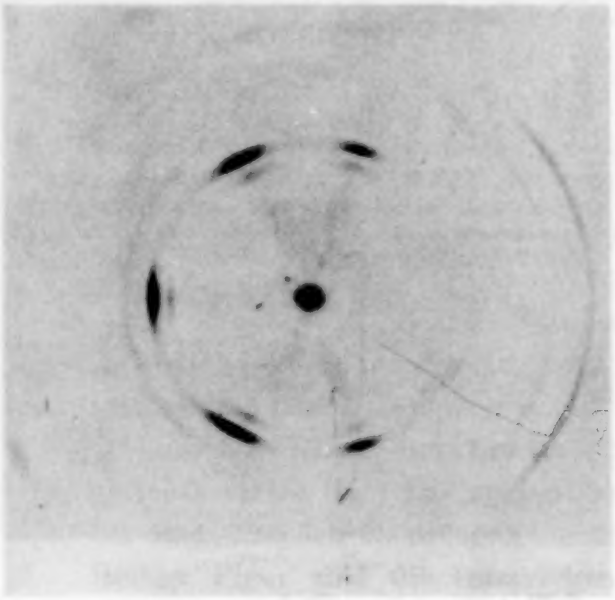
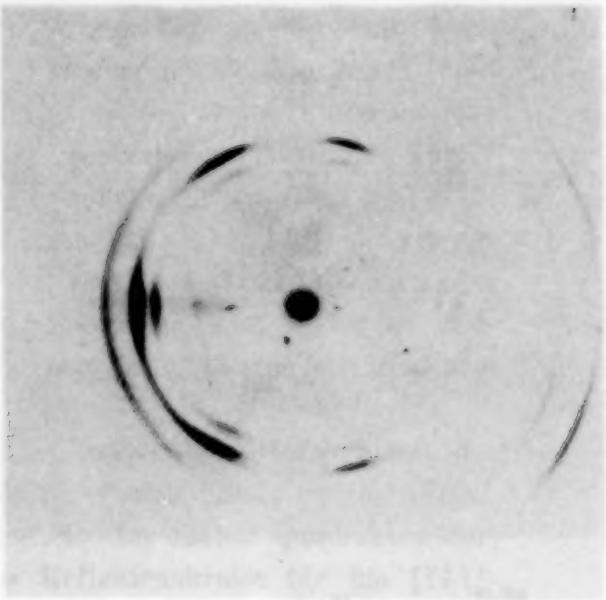


Fig. 8.



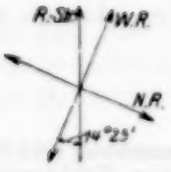


Fig. 9.

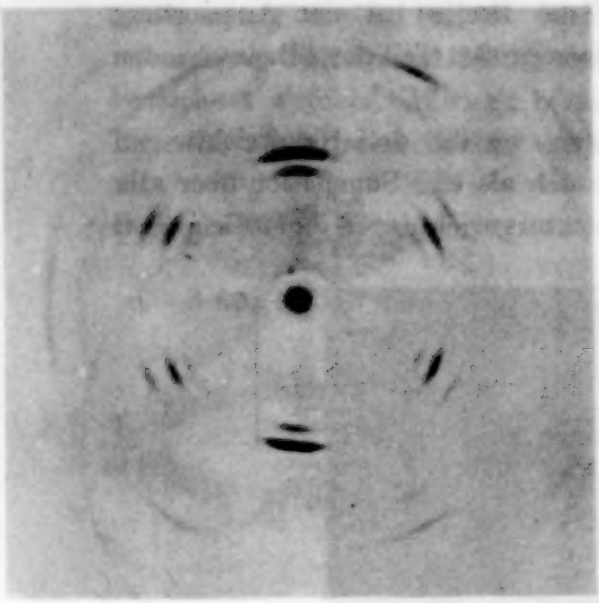


Fig. 10.

Fig. 11.

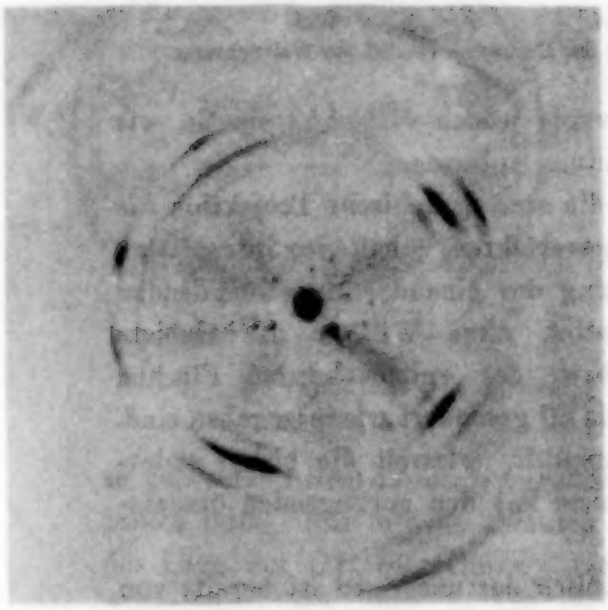
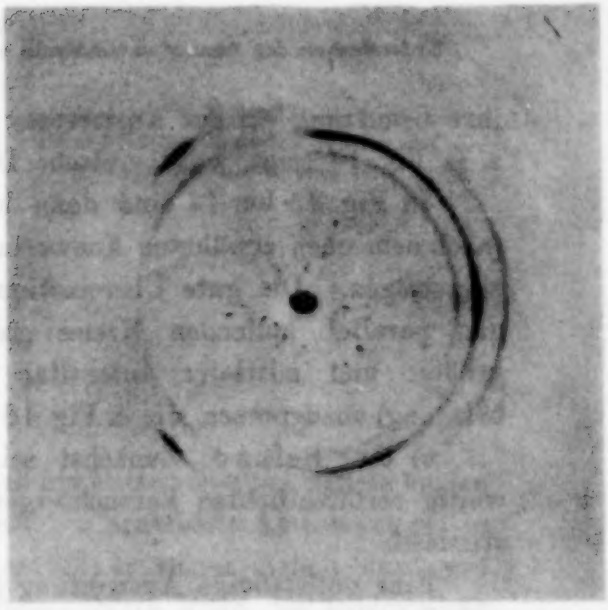


Fig. 12.



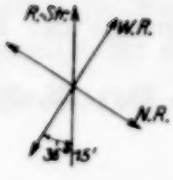


Fig. 13.

Raumwinkelbereich von etwa acht Grad Breite bei der Auswertung unerfaßt bleibt. Fig. 2 bis 13 zeigen einen großen Teil der entsprechenden Aufnahmen.

Es wurden außerdem Drehaufnahmen um die drei Hauptrichtungen des Verformungszustandes gemacht, die sich als eine Summation über alle in einer Hauptebene liegenden Durchleuchtungsrichtungen darstellen. Auf

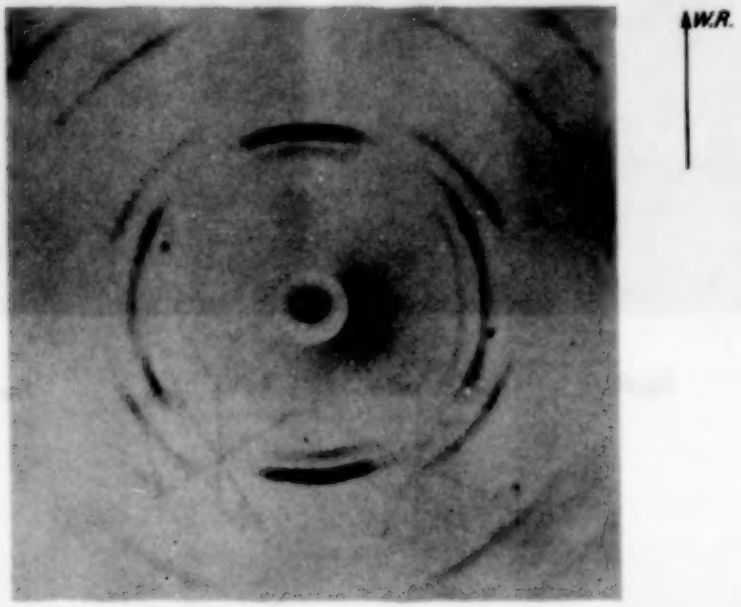


Fig. 14.
Drehaufnahme des Aluminiumwalzblechs mit der Drehachse parallel zur Walzrichtung.

ihre Benutzung bei der Auswertung wurde jedoch verzichtet, da sie, wie z. B. Fig. 14 zeigt, keine einfache Deutung zulassen.

In Fig. 15 bis 17 sind dann in die stereographische Projektion die (nach dem oben erwähnten Auswertungsverfahren) erhaltenen Intensitäten eingetragen. Die gute Übereinstimmung der einander überschneidenden und parallel laufenden Kreise gestattet, ohne Willkür die Gebiete größter und mittlerer Intensität (bzw. der entsprechenden Flächen belegung) abzugrenzen, die in Fig. 18 bis 20 gesondert wiedergegeben sind.

c) Der Befund: Zunächst sei geprüft, wieweit die bisher anderweitig veröffentlichten Versuchsergebnisse mit den vorliegenden übereinstimmen.

Eine vollständige Auswertung ähnlich der unserigen ist bereits von Wever[1]), und zwar ebenfalls an Aluminium, veröffentlicht worden. In Anbetracht der Unsicherheit der Intensitätsabschätzung muß die Über-

[1]) F. Wever, ZS. f. Phys. **28**, 69—90, 1924.

einstimmung des in Fig. 21 wiedergegebenen Weverschen Befundes[1]) mit unseren Fig. 18 und 19 mit Ausnahme einiger Stellen als befriedigend bezeichnet werden. Wever berücksichtigt in der Auswertung nur eine Intensitätsstufe, seine Grenze verläuft zwischen unseren beiden Grenzen,

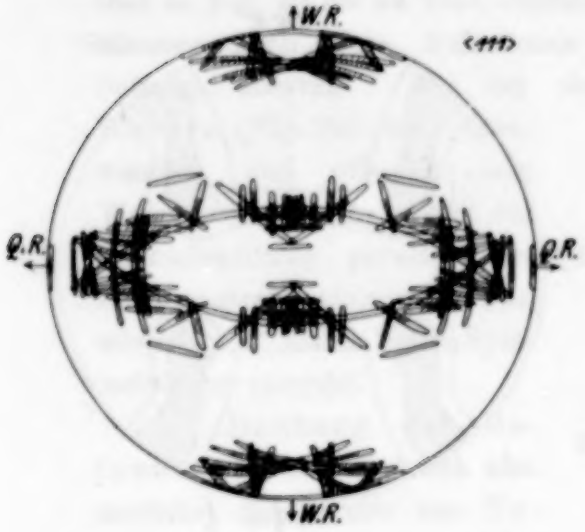


Fig. 15.

Fig. 16.

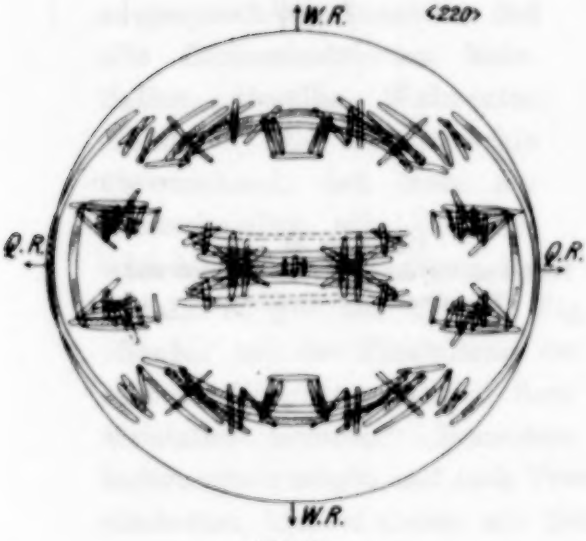


Fig. 17.

Fig. 15 bis 17:
Befund für die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächen.

so daß seine Intensitätsstufe ungefähr in die Mitte zwischen unsere beiden Stufen fällt. Nur in zwei Punkten bestehen ernsthafte Abweichungen in der Lage der Oktaederreflexe. Leider hat er seiner Arbeit nur zwei Aufnahmen beigegeben, so daß ein Vergleich an Hand der Bilder nicht durchzuführen war. Nach unserer Aufnahme Fig. 5 ist kein Zweifel möglich, daß die Stellen maximaler Intensität für die {111}-Flächen von

[1]) a. a. O. S. 82. Die Figur ist umgezeichnet auf unsere Darstellungsweise.

der Walzrichtung um etwa 15° abgelenkt nach der Querrichtung zu liegen[1]), und daß sich andererseits das Gebiet der 111-Belegung nicht von der Walzrichtung bis zur Normalrichtung durchgehend erstreckt, sondern bereits 18° von der Walzrichtung nach der Normalrichtung hin

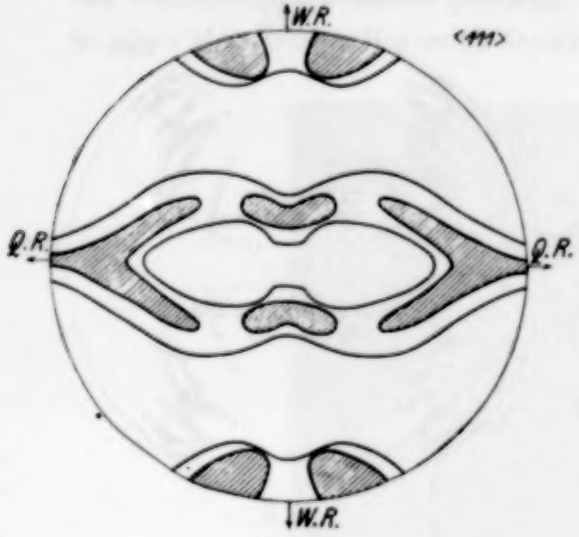


Fig. 18.

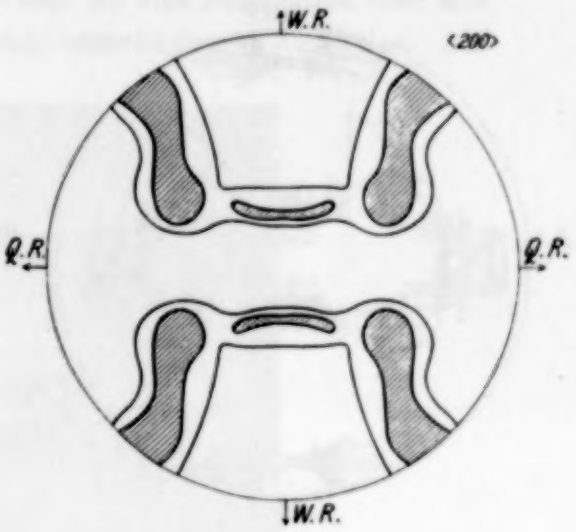


Fig. 19.

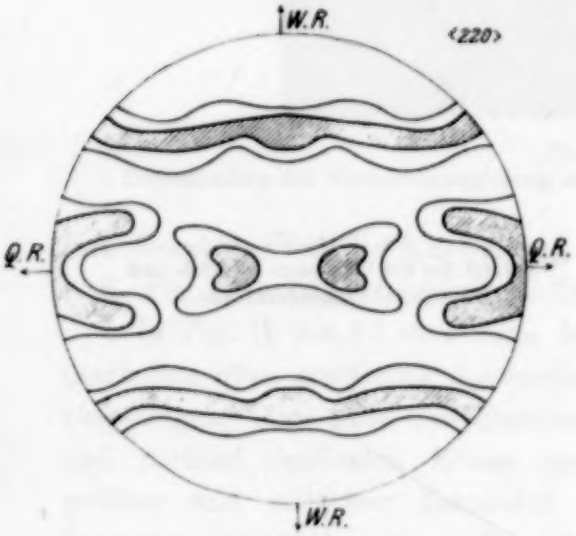


Fig. 20.

Fig. 18 bis 20.
Polfiguren für die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächen.

zu Ende ist. Das letztere zeigen ebenso deutlich unsere Aufnahmen Fig. 4 und 10, bei denen der 111-Reflexionskreis gerade durch das fragliche Gebiet von der Walzrichtung nach der Normalrichtung hin verläuft. In den Würfellagen (Fig. 19 und 21) ist die Übereinstimmung der Befunde durchaus befriedigend zu nennen.

[1]) Das kommt noch schärfer bei schwächer belichteten Aufnahmen zum Ausdruck, z. B. bei G. Sachs und E. Schiebold, Naturwiss. **13**, 964—968, 1925, Fig. 7.

Ferner wurden einige von anderer Seite [1]) veröffentlichte Aufnahmen von verschiedenen Stoffen mit regulär-flächenzentriertem Gitter ausgemessen und die so gefundenen (111)-Bereiche in unseren Polfiguren eingetragen. Drei dieser Aufnahmen (sämtlich senkrecht zur Walzebene) sind in Fig. 22 bis 24 noch einmal zusammengestellt. Wie Fig. 25 zeigt, stimmen auch diese Aufnahmen durchaus befriedigend mit unserem Befunde überein. Bei der einen, etwas herausfallenden Aufnahme Wevers (Fig. 23) ist einzuwenden, daß offenbar sein Walzblech nicht genau mit der Normalrichtung parallel zum Röntgenstrahl eingestellt war, wie aus der mangelnden Symmetrie hervorgeht.

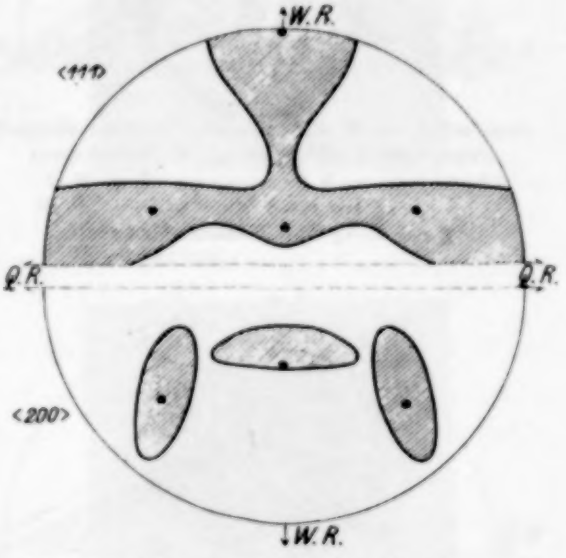


Fig. 21. Flächenpolfigur für das Oktaeder und den Würfel nach F. Wever.

d) Deutung des Befundes: Es bestätigt sich also zunächst die bereits von Uspenski u. Konobejewski [2]) ausgesprochene Annahme, daß alle flächenzentrierten Materialien dieselbe Walztextur erhalten. Es ist immerhin überraschend, daß trotz der wahrscheinlich erheblich verschiedenen Vorbehandlung die Übereinstimmung für die verschiedensten Metalle so gut ist, wie aus Fig. 25 hervorgeht. Es handelt sich also offenbar bei der Einstellung der Walztextur um kristallographisch bestimmte Vorgänge, die auf dem Verformungsmechanismus des einzelnen Kristalles beruhen. Besondere Materialeigenschaften (Härte, Formänderungsvermögen und auch Verschiedenheiten des Korngrenzenmaterials) erscheinen hierbei ebenso wie Natur und Reinheitsgrad des Metalles von untergeordneter Bedeutung.

Wie ist nun der Befund auszudrücken?

---

[1]) N. Uspenski und S. Konobejewski, ZS. f. Phys. **16**, 215—227, 1923 (Fig. 4); H. Mark und K. Weissenberg, ebenda **14**, 328—341, 1923 (Tafel I, Fig. 2, Tafel II, Fig. 3 und 4); R. Glocker, ebenda **31**, 386—410, 1925 (Fig. 13); F. Wever, a. a. O. (Tafel IV, Fig. 8; Fig. 4). (Von Mark und Weissenberg sind nur einige Aufnahmen berücksichtigt, bei denen keine Andeutung der von diesen Forschern gefundenen zweiten Lage auftritt.)

[2]) a. a. O.

Die vollständigste Darstellung ist zweifellos die Wiedergabe der Polfiguren (Fig. 18 bis 20).

Andererseits erfordert die Auffassung, daß es sich um einen kristallographisch bestimmten Vorgang handelt, eine Beschreibung des Befundes

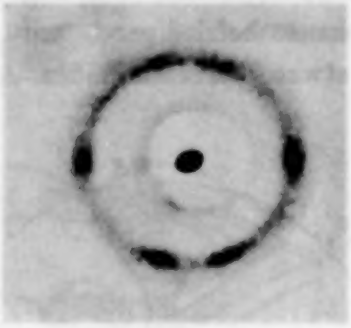


Fig. 22.
Ag mit K-Ag-Str. Nach R. Glocker.

Fig. 23.
Al mit K-Cu-Str. Nach F. Wever.

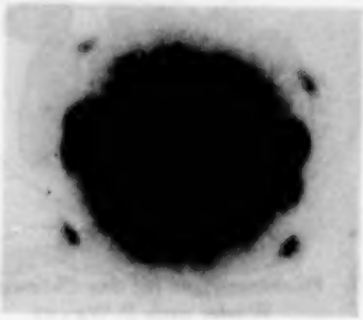


Fig. 24.
Cu mit K-Cu-Str. Nach H. Mark und K. Weissenberg.

Fig. 22 bis 24.
Aufnahmen verschiedener Verfasser.

durch — mehr oder weniger gestreute — kristallographische Lagen. Für die Walztextur sind von vornherein, der Symmetrie des Vorgangs entsprechend, vier symmetrische kristallographische Lagen (mit entsprechender Streuung) zu erwarten[1]). Je nachdem, welche Kristallflächen in die Symmetrieebenen des Verformungsvorganges fallen, könnte sich diese Zahl auf zwei oder eine Kristallage vermindern. Nun erfüllen aber die Intensitätsmaxima unserer Polfiguren nicht die kristallographischen Beziehungen für die Flächenpole einer einfachen und nicht einmal einer vierfachen Kristallage. Das ist so zu deuten, daß entweder durch die Überlagerung der Streuungsgebiete eine Verschiebung der Intensitätsmaxima erfolgt, oder daß nicht nur eine, sondern mehrere vierfache Lagen

[1]) K. Weissenberg, Ann. d. Phys. (4) **69**, 409—435, 1922; ZS. f. Krist. **61**, 58—74, 1925.

auftreten. Die Lösung der Aufgabe, derartige Lagen zu bestimmen, ist uns wegen der teilweise sehr großen Ausbreitung nahezu gleich intensiver Gebiete nicht geglückt. Sie gestaltet sich überaus kompliziert und ist wahrscheinlich auch nicht eindeutig.

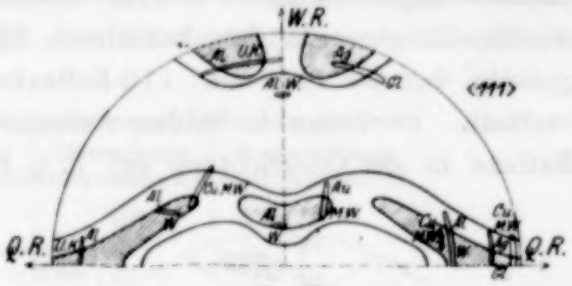


Fig. 25.
Befunde anderer Verfasser, nach deren Aufnahmen ausgewertet und in die Polfigur eingetragen.
U.K. = Uspenski und Konobejewski.
M.W. = Mark und Weissenberg.
Gl. = Glocker.
W. = Wever.

Es ist verschiedentlich der Versuch gemacht worden, die Walztextur durch eine zweifache kristallographische Lage zu bestimmen. Die eine Gruppe von Forschern[1]) deutet den Befund in der Weise, daß (mit entsprechender Streuung) eine {110}-Ebene in die Walzebene und eine [112]-Richtung nahezu in die Walzrichtung fällt. Andere[2]) dagegen nehmen eine {112}-Ebene parallel der Walzebene und eine [111]-Richtung parallel der Walzrichtung an. Um die verschiedenen Deutungen nachzuprüfen, haben wir in Fig. 26 in stereographischer Projektion in je einem Quadranten die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächenbereiche nach unserem Befund und dazu die einzelnen Flächenlagen entsprechend den erwähnten Deutungen eingezeichnet. Es zeigt sich, daß keine

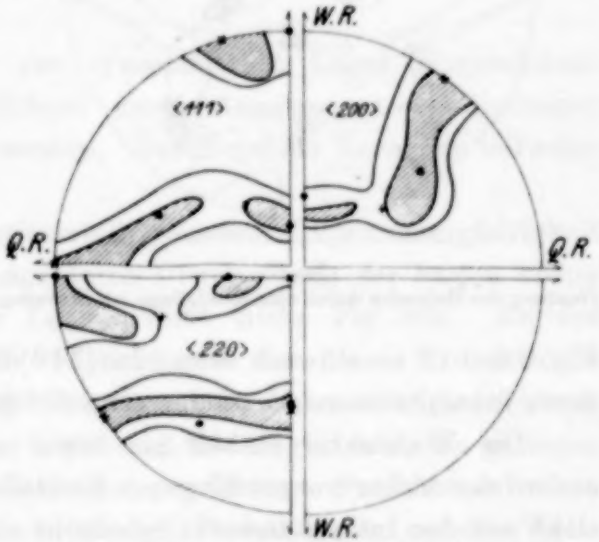


Fig. 26. Kristallage im Befund.
• Nach Wever. + Nach Mark und Weissenberg usw.

[1]) N. Uspenski und S. Konobejewski, a. a. O.; H. Mark und K. Weissenberg, a. a. O.; R. Glocker, a. a. O.; G. Sachs und E. Schiebold, a. a. O. Die in der zweiten Mitteilung von Mark und Weissenberg, ZS. f. Phys. **16**, 314 bis 318, 1923 angegebene Abweichung der [112]-Richtung um 3 bis 8° von der Walzrichtung ist von uns unberücksichtigt gelassen worden, da diese Lage von unserem Befund noch mehr abweicht als die zuerst angegebene.

[2]) F. Wever, a. a. O.; E. A. Owen und G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. London **38**, 132—147, 1926.

der beiden Deutungen den Befund wirklich befriedigend wiedergibt. Es wurde insbesondere durch Aufnahmen, die entsprechend orientiert waren, festgestellt, ob den Hauptrichtungen eindeutig die Intensitätsmaxima irgendwelcher niedrig indizierten Gitterebenen zugeordnet werden können. In den Aufnahmen Fig. 6 und 7 ist das Präparat so gedreht, daß der 111- bzw. 110-Reflexionskreis durch die Querrichtung verläuft. Es treten in beiden Aufnahmen sowohl 111- als auch 110-Reflexe in der Querrichtung auf, d. h. es ist ein Teil der Kristalle so gelagert, daß eine [110]-, und ein anderer so, daß eine [111]-Richtung parallel zur Querrichtung verläuft. Fig. 5 zeigt einwandfrei, daß zwar [111]-Richtungen parallel zur Walzrichtung vorhanden sind, daß aber die Stellen größter Intensität um etwa 15° nach der Querrichtung zu liegen. Schließlich zeigt die Fig. 8, daß die Normalrichtung sicher frei von [111]-Richtungen ist, dagegen kann man sie nach Fig. 9 und 10 als schwach belegt von [110]-Richtungen bezeichnen, während deren Intensitätsmaxima wieder etwa 15° gegen die Normale geneigt sind.

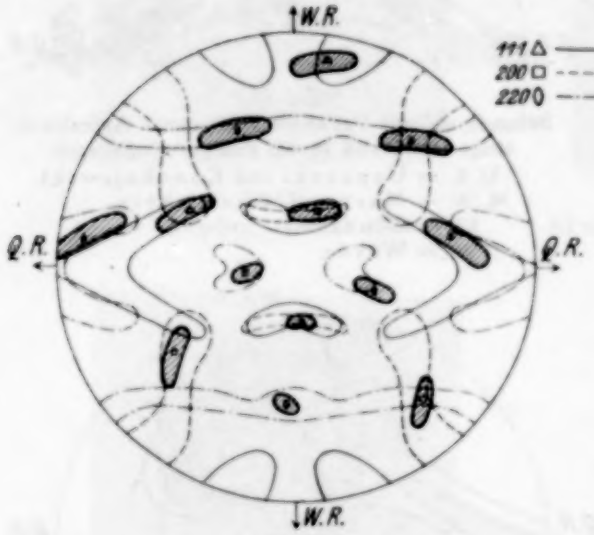


Fig. 27.
Deutung des Befundes durch eine Kristallage mit Streuung.

Die Walztextur enthält also zwar sowohl die eine als auch die andere der bisher vorgeschlagenen Kristallagen; aber keine dieser Lagen steht mit den Intensitätsverhältnissen in einer so guten Übereinstimmung, daß man sie als genügende Beschreibung der Walztextur ansehen kann. Dies ist erst recht dann der Fall, wenn man die Streuung dahingehend begrenzt, daß man die Walztextur als Ausschnitt aus einer Fasertextur auffaßt [1]). In einem solchen Falle müßten die Drehaufnahmen wesentlich schärfer ausfallen, als z. B. Fig. 14 zeigt [2]). Außerdem ist es ja zwar möglich, aber doch nicht wahrscheinlich, daß die Walztextur eine höhere Symmetrie als der Walzvorgang aufweist [3]) und mit zwei symmetrischen Lagen zu beschreiben ist.

---

[1]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 386—410, 1925.
[2]) Vgl. auch F. A. Owen und G. D. Preston, a. a. O.
[3]) K. Weissenberg, a. a. O.

Durch Probieren lassen sich immerhin, wie Fig. 27 zeigt, mit gewisser Annäherung vier solche zusammengehörige Kristallagen auffinden, die den Intensitätshöchstwerten einigermaßen entsprechen. Diese Lagen lassen sich jedoch nicht in einfacher Weise kristallographisch beschreiben. Wir geben daher die Winkel der drei Würfelrichtungen zu den Hauptverformungsrichtungen an:

	Walzrichtung	Querrichtung	Normalrichtung
100	135°	48°	75°
010	63	81	29
001	122	138	65

Im Hinblick darauf, daß der Befund von Fall zu Fall in gewissen Grenzen schwanken kann (vgl. Fig. 25), genügt vielleicht zur annähernden Beschreibung die Angabe, daß eine [335]-Richtung in der Nähe der Walzrichtung und eine [135]-Richtung in der Nähe der Normalrichtung liegt.

In Fig. 27 ist eine der vier symmetrischen Lagen eingezeichnet und versucht worden, dem Befund durch Annahme etwa elliptischer Streuungsgebiete gerecht zu werden. Das Ergebnis kann nur teilweise befriedigen.

Jedenfalls wird die experimentell gefundene Lagenmannigfaltigkeit vollständiger als durch eine Lage durch Überlagerung der beiden bisher in der Literatur angegebenen Lagen erfaßt (siehe Fig. 26). An der Weverschen Lage wäre dabei vielleicht noch eine kleine Korrektur in dem Sinne anzubringen, daß die Lage um etwa 5° um die Querrichtung gedreht wird. Diese Auslegung bietet auch die Möglichkeit, die geringen Unterschiede zwischen den Aufnahmen verschiedener Forscher auf einen von Fall zu Fall wechselnden Anteil der beiden Lagen an der Walztextur zurückzuführen.

e) Verknüpfung mit dem Gleitmechanismus des Kristalls: Die letzte Stufe der Deutung muß die gefundene Lagenmannigfaltigkeit auf das Verhalten eines einzelnen Kristalls zurückführen[1]). Bei dem heutigen Stande unserer Erkenntnis über das Verhalten der Kristalle im Verbande eines Haufwerkes steht ein solcher Versuch allerdings noch auf sehr schwachen Füßen.

Die Gestaltsänderung des ganzen Bleches beim Walzen ist fast die gleiche wie die des einzelnen Kristalls beim Zugversuch. Eine Richtung

[1]) M. Polanyi, ZS. f. Phys. **17**, 42—53, 1923; K. Weissenberg, a. a. O.; G. Sachs und E. Schiebold, Naturwiss. **13**, 964—968, 1925.

wird stark gelängt, eine dazu senkrechte Richtung bleibt in der Größe nahezu erhalten, die dritte Richtung verkürzt sich stark. Beim einzelnen Kristall haben die Richtungen nach sehr starker Dehnung stets die gleiche kristallographische Bedeutung [1]). In die Dehnungsrichtung stellt sich eine [112]-Richtung, in die Richtung der stärksten Verkürzung eine [110]-Richtung ein. Dies ist aber nahezu die Anordnung, wie sie von Mark und Weissenberg u. a. für die Walztextur angegeben worden ist. Demgegenüber stellt die von uns angegebene Lage eine Aufspaltung dieser Lage dar, dahingehend, daß eine [110]-Richtung nicht senkrecht auf die Walzebene, sondern etwa 20° dazu geneigt steht. Dieses Verhalten wird verständlich aus der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Kristalle im Haufwerk, die sich im allgemeinen in einer Behinderung der Richtungseinstellung auswirken wird. Während aber die [112]-Richtung, die sich in die Richtung größter Längung einstellt, von vornherein höchstens 35° von ihr abweicht, kann die [110]-Richtung, die sich senkrecht zur Bandebene stellt, anfangs alle zu dieser [112]-Richtung senkrechten Lagen einnehmen [1]). Um also in die gleiche Lage wie beim Zugversuch zu gelangen, muß die [110]-Richtung der Kristalle im Blech gegen den Widerstand der benachbarten Kristalle im Durchschnitt einen größeren Winkelweg zurücklegen als die [112]-Richtung. Die schärfere Einstellung der [112]-Richtung in die Walzrichtung und die Abweichung der [110]-Richtung von der Normalrichtung werden also qualitativ durchaus begreiflich.

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 643—667, 1923 und **108**, 28—51, 1925.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. II.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs.

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1926.)

Die Kristalle von in einer Richtung kaltgewalztem Kupfer sind nach dem Glühen so gelagert, daß eine Würfelfläche parallel der Walzebene und eine Würfelkante parallel zur Walzrichtung liegen. Unter günstigen Umständen ist dabei die Streuung kleiner als 10°. Diese Lage ist sehr empfindlich gegen geringfügig erscheinende Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und der Vorbehandlung; Glühdauer, Temperatur und Erhitzungsgeschwindigkeit sind dagegen nur von Einfluß auf die Korngröße und die Größe der Streuung. Die Anisotropie des Gefüges macht sich auch in den Festigkeitseigenschaften geltend.

Das Rekristallisationsgefüge des Kupfers.

Beim Glühen eines kaltverformten Metalles verändert sich im allgemeinen sein Gefüge. Unter anderem ist dabei eine Änderung der Kristallorientierung beobachtet worden[1]), die zu einer neuen, von der Deformationstextur durchaus verschiedenen „Rekristallisationstextur" führen kann.

Zur Untersuchung dieser Rekristallisationstextur wurde Kupfer benutzt; da es, wie Vorversuche ergaben, eine größere Mannigfaltigkeit der Erscheinungen aufweist als z. B. Aluminium.

a) Probenherstellung: Um eine definierte Ausgangstextur zu erhalten, wurden die Proben in folgender Weise vorbehandelt. Ein 8 mm dickes Blech aus handelsüblichem Elektrolytkupfer[2]) wurde bei 500° eine halbe Stunde geglüht und dann auf 4 mm heruntergewalzt. Und zwar wurde bei jedem der einzelnen Stiche von etwa $^1/_4$ mm das Präparat um 22,5° gegen die Walzrichtung verdreht. Dieses Blech wurde dann nochmals eine halbe Stunde bei 500° geglüht. Fig. 1, bei der die Durchleuchtungsrichtung senkrecht zur Blechnormalen liegt,

---

[1]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 386—410, 1925; R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, ZS. f. Metallkde. **17**, 353—357, 1925; G. Tammann und H. H. Meyer, ebenda **18**, 176—181, 1926; W. Köster, ebenda **18**, 112—116, 1926; J. Leonhardt, ZS. f. Krist. **63**, 478—495, 1926; G. Sachs, ZS. d. Ver. d. Ing. **70**, 1634—1640, 1926.

[2]) Das Material ist freundlicherweise von dem Kabelwerk der A. E. G. zur Verfügung gestellt worden. Ein Reinheitsgrad von über 99,9 Proz. Cu wird garantiert. Der Rest ist größtenteils Sauerstoff.

zeigt, daß wir damit ein feinkörniges Material ohne nachweisbare Richtungsbevorzugung erhalten haben. Aus diesem Material wurden nun drei verschiedene Walzbleche von 0,055 mm Dicke hergestellt. Ein Stück wurde in ein und derselben Richtung heruntergewalzt, ein zweites abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen, ein drittes schließlich in jeweils um 22,5° verdrehten Richtungen. Die in Stichen von etwa $^1/_4$ mm erreichte Dickenabnahme betrug für alle drei Proben 98,7 Proz.

Diese drei verschiedenen Arten des Walzens wurden gewählt, weil Untersuchungen anderer Forscher[3]) und eigene gelegentliche Beob-

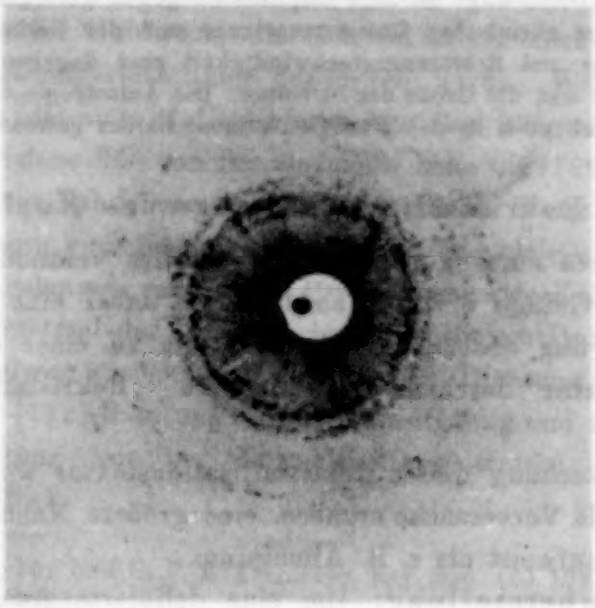


Fig. 1.
Ausgangsmaterialselektrolytkupfer in verschiedenen Richtungen auf 4 mm gewalzt und $^1/_2$ Stde. bei 550° geglüht. Parallel zur Walzebene durchleuchtet.

achtungen darauf hinzudeuten schienen, daß die Rekristallisationstextur in hohem Maße von der Art der Kaltbearbeitung beeinflußbar ist. Die Röntgenaufnahmen der drei Bleche zeigen Fig. 2 bis 4. Die in einer Richtung gewalzte Probe (Fig. 2) hat eine normale Walztextur, wie wir sie beim Aluminium[2]) beschrieben haben. Die weniger scharfe Ausprägung ist zwangslos durch den geringeren Verformungsgrad zu erklären (98,7 Proz. gegen 99,6 Proz. bei unserem Aluminium). Jedenfalls ist diese Textur in allen wesentlichen Zügen durch die bei Aluminium gefundenen Polfiguren wiederzugeben.

---

[1]) R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, a. a. O.
[2]) Vgl. I. Mitt., ZS. f. Phys. **41**, 873, 1927.

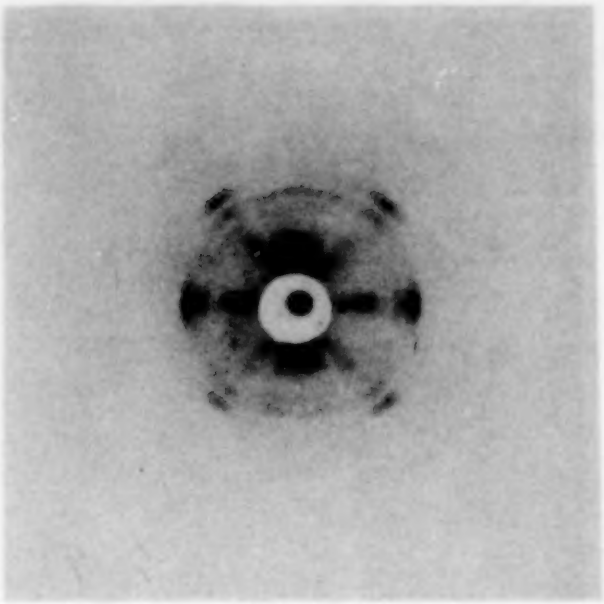


Fig. 2.
In einer Richtung gewalzt.

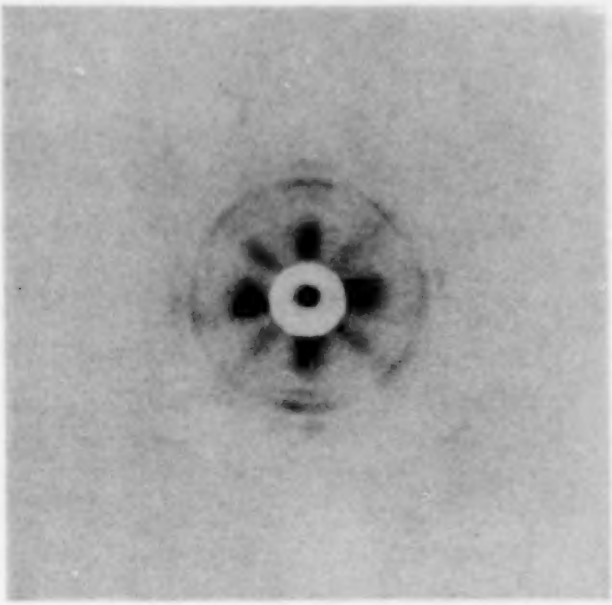


Fig. 3.
In zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzt.

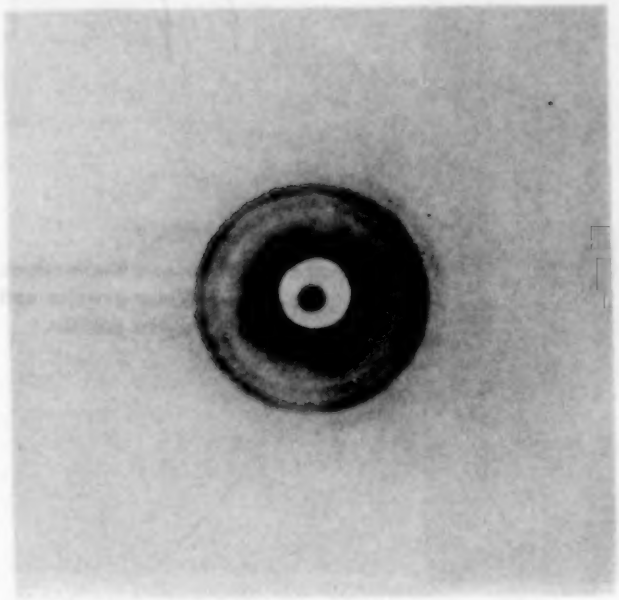


Fig. 4. In verschiedenen Richtungen gewalzt

Fig. 2 bis 4.
Röntgenaufnahmen von Kupferblech, auf verschiedene Weise von 4 mm auf 0,05 mm gewalzt. Senkrecht zur Walzebene durchleuchtet.

Die abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzte Probe zeigt nach Fig. 3 die beim Zusammenwirken verschiedener Walzvorgänge zu erwartende Symmetrie. Sie läßt sich aber im Gegensatz zu einem früher beobachteten Falle [1]) nicht durch einfache Über-

[1]) G. Sachs und E. Schiebold, ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 1557—1561 und 1601—1604, 1925.

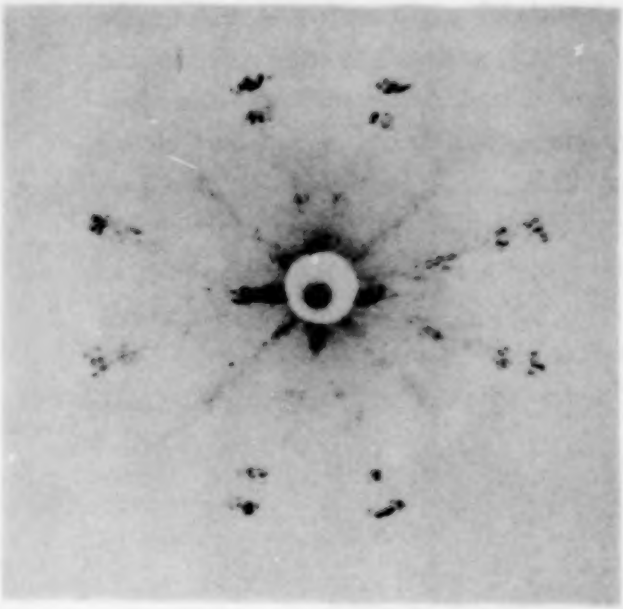


Fig. 5. In einer Richtung gewalzt.

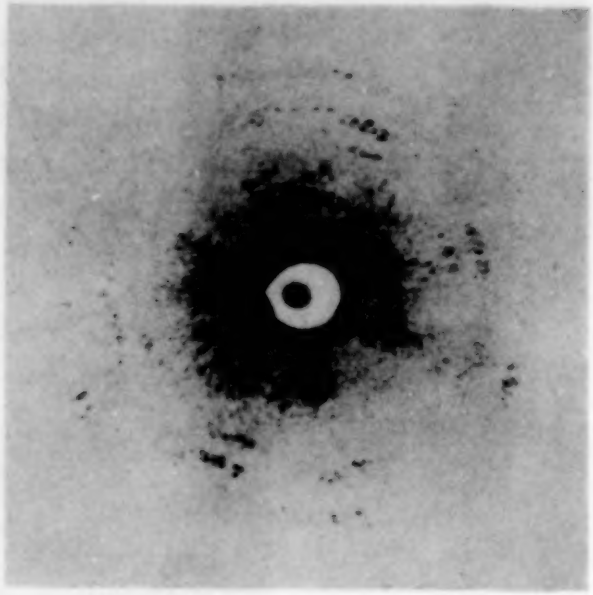


Fig. 6. In zwei Richtungen gewalzt.

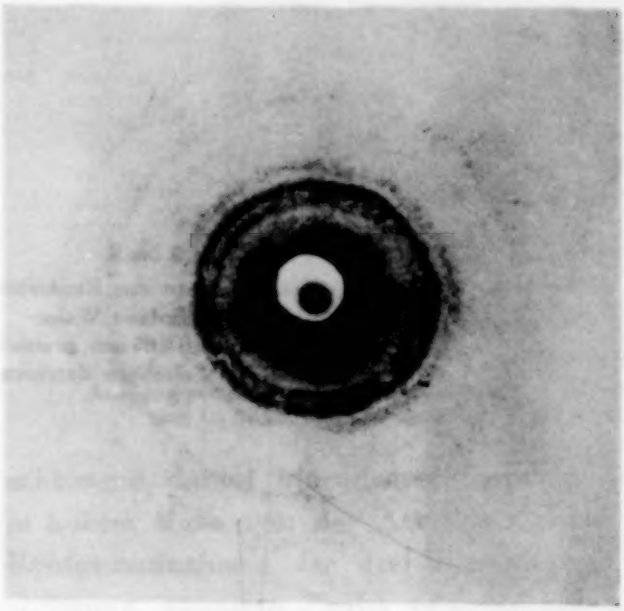


Fig. 7. In verschiedenen Richtungen gewalzt.

Fig. 5 bis 7.
Röntgenaufnahmen von Kupferblech, auf verschiedene Weise gewalzt und bei 250° 24 Stunden geglüht.

lagerung der zu dem einseitigen Walzen gehörigen Texturen deuten. In Fig. 3 treten teilweise andere Flecken als bei der Aufnahme des einseitig gewalzten Bleches (Fig. 2) auf. Auf eine eingehende Auswertung sei hier verzichtet.

Die in um je 22,5° voneinander abweichenden Richtungen gewalzte Probe schließlich (Fig. 4) zeigt eine allerdings sehr verwischte Faser-

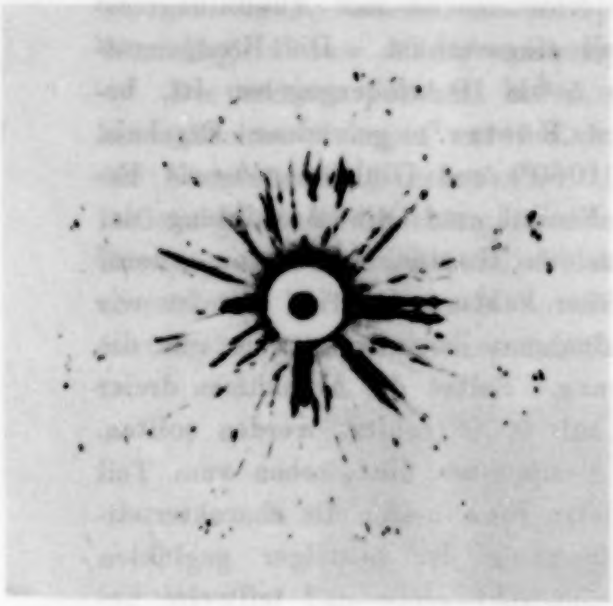


Fig. 8. In einer Richtung gewalzt.

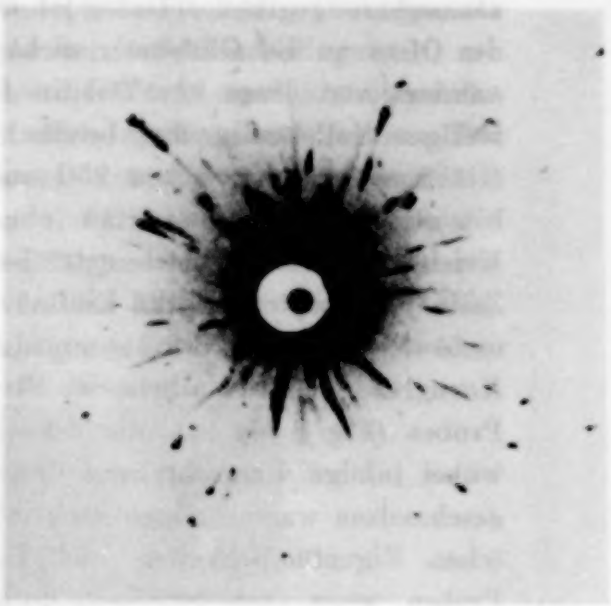


Fig. 9. In zwei Richtungen gewalzt.

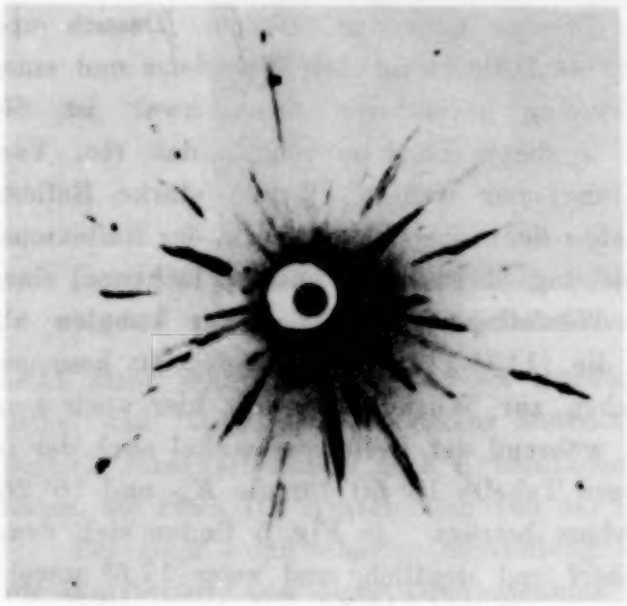


Fig. 10. In verschiedenen Richtungen gewalzt.

Fig. 8 bis 10.
Röntgenaufnahmen von Kupferblech, auf verschiedene Weise gewalzt, schnell auf 1050° erhitzt und $^1/_2$ Std. geglüht.

struktur mit der Blechnormalen als Faserachse. Kleine Unsymmetrien rühren daher, daß es schwierig ist, ein Blech schräg zur Kante in die Walzen einzuführen, ohne daß es herumgerissen wird, so daß die Walzrichtungen meist nicht vollständig gleichwertig werden.

b) Einfluß verschiedener Glühbehandlung: Diese drei Proben wurden nun bei verschiedenen Temperaturen in einer Stickstoff-

atmosphäre geglüht. Dabei ist die Anwärmezeit und Abkühlungszeit des Ofens in die Glühdauer nicht mit eingerechnet. Die Röntgenaufnahmen, von denen ein Teil in Fig. 5 bis 10 wiedergegeben ist, bestätigen vollständig das bereits von Köster[1]) gefundene Ergebnis. Glühtemperatur (zwischen 250 und 1050°) und Glühdauer, sowie Erhitzungsgeschwindigkeit sind ohne Einfluß auf die Ausbildung der Kristallorientierung. Ob unter besonderen Umständen der von anderer Seite[2]) behauptete starke Einfluß dieser Faktoren auftritt, konnten wir nicht feststellen. Nach unseren Aufnahmen beeinflussen sie nur die Korngröße und die allgemeine Streuung. Selbst die Aufnahmen dreier Proben (Fig. 8 bis 10), die schnell auf 1050° erhitzt werden sollten, wobei infolge Überschreitens dieser Temperatur die Proben zum Teil geschmolzen waren, zeigen noch in vielen Einzelheiten die charakteristischen Eigentümlichkeiten und Unterschiede der niedriger geglühten Proben, wenn auch verwischt durch das sehr grobe und teilweise ungeordnete Korn[3]).

c) Die Kristallorientierung: Fig. 5 zeigt eine Aufnahme des in einer Richtung gewalzten Bleches nach dem Glühen. Danach sind die Kupferkristalle mit einer Würfelfläche in der Walzebene und einer Würfelkante in der Walzrichtung orientiert. Und zwar ist die Einordnung der Kristalle nach dieser Lage so scharf, daß (bei Verwendung von Molybdänstrahlung) nur wenige Flächen starke Reflexe ergeben. Bei allen einigermaßen deutlichen Flecken geht der Reflexionskreis mit höchstens 4° Abweichung am entsprechenden Flächenpol eines einzelnen Kristalls in der Würfellage vorbei. Daher konnten als niedrigst indizierte Flächen die {113}-Flächen zur Reflexion kommen. Die Neigung der {113}-Flächen zur Würfelkante, d. h. hier auch zum Röntgenstrahl, beträgt 17,5°, während der Reflexionswinkel nach der in der ersten Mitteilung gegebenen Tabelle 18° 50′ für die K_α- und 16° 25′ für die K_β-Linie des Molybdäns beträgt. In Fig. 5 finden sich denn auch nur die 113-Flecken scharf und deutlich, und zwar 17,5° sowohl gegen die Walzrichtung als auch die Querrichtung geneigt. Daneben sind auf der Platte[4]) noch die 420-K_α-Flecken deutlich zu erkennen, für die die Reflexionsbedingung bei der Würfellage auf 2° genau erfüllt

[1]) W. Köster, a. a. O.
[2]) G. Tammann und H. H. Meyer, a. a. O.
[3]) Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde., im Druck.
[4]) Auf der Reproduktion konnten diese Flecken leider nicht wiedergegeben werden.

ist, und die K_β-Reflexe der {420}- und {422}-Flächen. (Bei genauer Würfellage 4° bzw. 40′ Abweichung von der Reflexionsbedingung.)

Die anderen Flächen, insbesondere die Würfel- und Rhombendodekaederflächen erzeugen nur radiale Streifen, die vom kurzwelligen Teil der Bremsstrahlung herrühren. Daraus, daß die monochromatischen Reflexe größtenteils fehlen, kann man einen Schluß auf die Größe der Streuung ziehen[1]). Die {133}-Flächen gelangen nicht mehr zur Reflexion, obwohl ihr Reflexionskreis nur 7° von der kristallographischen Lage vorbeigeht. Und wenn man berücksichtigt, daß die 133-Reflexe sowieso

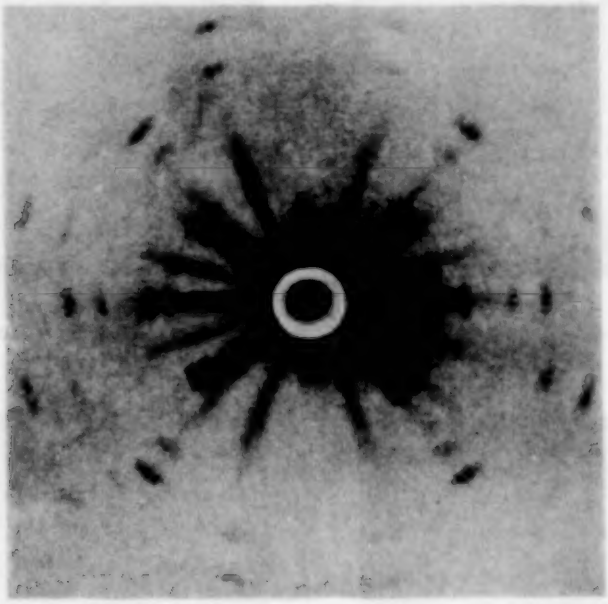


Fig. 11. Drehaufnahmen des rekristallisierten (einseitig gewalzten) Kupferblechs.

nicht mehr sehr intensiv auftreten würden, so begrenzt doch die Tatsache, daß 200-Reflexe höchstens andeutungsweise zu finden sind, den Bereich, innerhalb dessen noch Kristallagen in nachweisbarer Menge auftreten, auf etwa 10° Abweichung von der idealen Würfellage.

Bei einer solch scharfen Einstellung kann man auch, im Gegensatz zur Walztextur, von einer Drehaufnahme einen eindeutigen Befund erwarten. Tatsächlich zeigt die Drehaufnahme um die Walzrichtung (Fig. 11) scharf die für ein Faserdiagramm mit [100] als Faserachse zu erwartenden Flecken.

Fig. 6 gibt die Aufnahme des nach zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzten und geglühten Bleches wieder. Die Aufnahme sieht wesentlich anders aus als die der in einer Richtung gewalzten

[1]) R. Glocker, a. a. O.

Probe (Fig. 5). Jedoch zeigt eine genaue Betrachtung, daß beide Texturen in vielen Punkten übereinstimmen. Daß die Aufnahme Fig. 6 nicht vollständig symmetrisch ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Verformungen nach den beiden Richtungen nicht vollkommen gleichwertig gehalten werden konnten. Es treten zunächst einmal alle Reflexe der eben besprochenen Würfellage des einfach gewalzten Bleches auf. Wir haben also auch in diesem Falle eine (100)-Fläche parallel zur Walzebene und eine [100]-Richtung parallel zur Walzrichtung, nur mit großer Streuung. Infolgedessen haben wir außer den 113-Flecken noch

Fig. 12. Röntgenaufnahme ∥ Blechebene von Kupferblech, in verschiedenen Richtungen gewalzt und rekristallisiert (250°, 24 Stdn. geglüht).

100-Reflexe auf der Platte oben und unten und 110-Reflexe unter je 45° zur horizontalen und vertikalen Richtung. Außerdem treten 111-Flecken um 10° geneigt von der Horizontalen und Vertikalen auf und 100-Flecken etwa unter 40° auf. Diese Flecken könnten der von Glocker[1]) gefundenen Rekristallisationstextur entsprechen, bei der eine {113}-Ebene zur Walzebene und eine [112]-Richtung zur Walzrichtung parallel liegen.

Auch die Aufnahmen (Fig. 7 und 12) des ringsherum gewalzten Bleches weisen auf gewisse Zusammenhänge mit der Glockerschen Lage hin[2]). Wir haben hier eine Faserstruktur mit sehr großer Streuung um

[1]) R. Glocker, a. a. O.

[2]) Vgl. z. B. unsere Fig. 12 mit Fig. 17 der angeführten Arbeit von R. Glocker.

die Walzebenennormale als Faserachse. Die Aufnahme (Fig. 12) senkrecht zur Normalen entspricht ungefähr dem Bild einer Faserstruktur mit [113] als Faserachse, erscheint aber schon fast als ungeordnet.

Fig. 13. In einer Richtung gewalzt und 250° 24 Stdn. geglüht. (Vergr. 400 mal.)

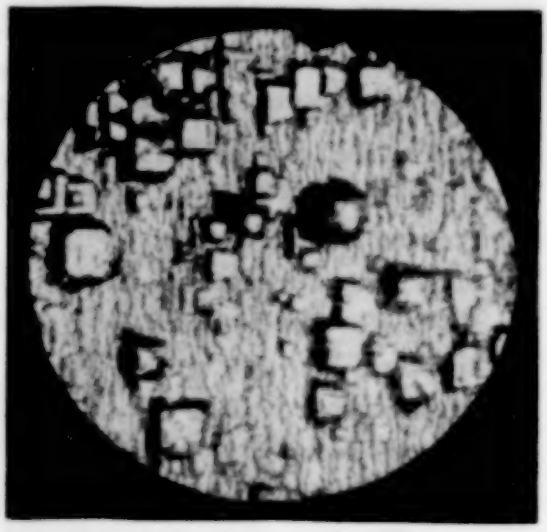


Fig. 14. In einer Richtung gewalzt und 1050° $^1/_2$ Std. geglüht. (Vergr. 340 mal.)

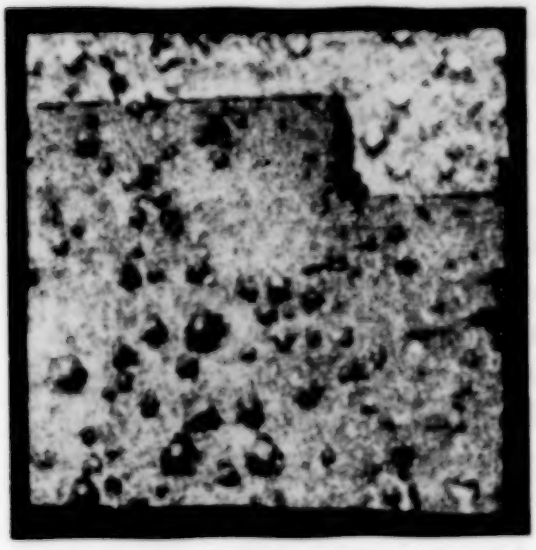


Fig. 15 und 16. In verschiedenen Richtungen gewalzt und bei 1050° $^1/_2$ Std. geglüht. (Vergr. 340 mal.)

Fig. 13 bis 16. Ätzfiguren auf geglühtem Kupferblech mit verschiedenem Gefüge. (Geätzt mit 10proz. Ammoniumpersulfat.)

Bedenkt man, daß bei unserer in der I. Mitteilung beschriebenen Walztextur die Normale etwa in Richtung von [135] fällt, und daß der Winkel zwischen [135] und [113] nur 12° beträgt, so wird man die

Glockersche Lage wohl als einen Rest der Walzlage mit geringfügigen Verschiebungen in Richtung einer allgemein größeren Streuung und nach der Würfellage hin deuten können.

Die Deutung der Röntgenaufnahmen wird bestätigt durch die Lage der Ätzfiguren bei Tiefätzung [mit 10 Proz. Ammoniumpersulfat[1]) etwa 5 Minuten]. Fig. 13 und 14 des in einer Richtung gewalzten Kupfers (entsprechend den Röntgenaufnahmen Fig. 5 und 8) zeigen quadratische Ätzfiguren gleicher Orientierung, die besonders bei dem feinkörnigen Material (Fig. 13 und Röntgenaufnahme Fig. 5) auch über die Korngrenzen hinübergreifen. Fig. 15 und 16 geben zwei Stellen des in verschiedenen Richtungen gewalzten und hochgeglühten, also grobkörnigen Materials wieder (vgl. Röntgenaufnahme Fig. 10). Die Orientierung und die Form der Ätzfiguren ist auf jedem Korn anders, entsprechend dem ungeordneten Gefüge des Materials. Die Klarheit der Aufnahmen wird dadurch beeinträchtigt, daß die einzelnen Kristalle beim Ätzen verschieden stark abgetragen werden[2]).

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß sich nach dem Glühen einseitig gewalzten Kupfers eine scharfe Rekristallisationslage einstellt, die mit der Walztextur in keinem nachweisbaren Zusammenhang steht. Ähnliches scheint auch für gezogene Drähte aus Kupfer[3]) und Aluminium[4]) zu gelten. Änderung der Walzrichtung führt zur Verwischung der Gleichlagerung; aber selbst dann sind auch bei den höchsten Glühtemperaturen noch Andeutungen gesetzmäßiger Anordnung zu erkennen.

Auch andere, teilweise geringfügige Störungen machen sich in einer Verwischung der Gleichlagerung bemerkbar. So wurde in einem Falle ohne sichtbaren Grund nach einseitigem Walzen die Aufnahme in Fig. 17 gewonnen, die eine besonders starke Annäherung an die Aufnahmen von Glocker zeigt. Ferner wurde beobachtet, daß die Gleichlagerung durch Glühen bei Aluminiumdraht mit abnehmendem Reinheitsgrad mehr und mehr verwischt wird[4]). Köster[5]) fand um so mehr Kristalle in der Würfellage, je größer die Gesamtverformung war. Auch wurde fest-

---

[1]) J. Czochralski, Mod. Metallkde., S. 52, Berlin 1924.

[2]) E. Heyn, Mitt. d. K. Techn. Vers.-Anst. **16**, 310—331, 1998. Bei dem feinkörnigen ungeordneten Blech (Röntgenaufnahme Fig. 6) war es überhaupt nicht möglich, Ätzfiguren zu erhalten, da die Bereiche gleicher Orientierung zu klein waren.

[3]) G. Tammann und H. H. Meyer, a. a. O.

[4]) Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

[5]) W. Köster, a. a. O.

gestellt [1]), daß der Bruchteil der regellos orientierten Körner bei gleichem Walzgrad um so größer wird, je größer der einzelne Walzstich genommen wird [2]).

Ein Beispiel für die große Empfindlichkeit der Rekristallisationstextur zeigen die in Fig. 18 bis 21 wiedergegebenen Röntgenaufnahmen zweier technischer Kupferwalzbänder. Das Ausgangsmaterial für beide Stücke ist bis 6 mm Dicke in verschiedener Weise warm vorbearbeitet worden. Dann wurden beide Proben in der gleichen Weise bis auf 0,17 mm heruntergewalzt, mit einer Zwischenglühung bei 2 mm Dicke

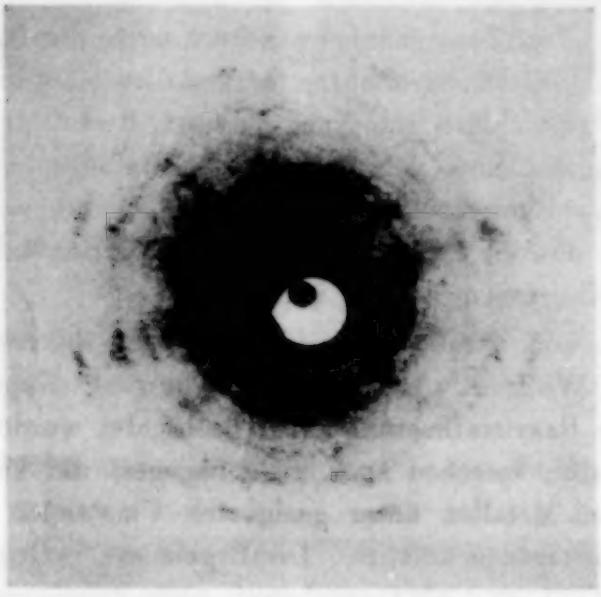


Fig. 17. Röntgenaufnahme von rekristallisiertem Kupferblech. ⊥ Blechebene.

(3 Stunden bei 500°) und bei 0,5 mm Dicke (4,5 Stunden bei 500°). Die beiden Endprodukte (Fig. 18 und 20) haben eine fast übereinstimmende, nicht allzu scharfe Walztextur. Trotzdem zeigt nach nochmaligem Glühen (4,25 Stunden bei 400°) die Probe der Fig. 21 ein vollkommen ungeordnetes Gefüge, während das andere Präparat (Fig. 19) eine weitgehende Ähnlichkeit mit unserem in zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzten Material (siehe Fig. 6) aufweist. Da beim Walzen von Bändern die Richtung nicht schwanken kann, da auch die Ausgangs-

[1]) R. Glocker, a. a. O.

[2]) Wie Herr Prof. Glocker uns brieflich mitteilt, fand er bei Kupfer gleichfalls die Würfellage als Rekristallisationslage bei Walzgraden über 75 Proz., die durch kleine Verunreinigungen und Unterschiede in der Art der Vorbehandlung in ihrer Ausbildung gestört wird.

orientierung bei 6, 2 und 0,5 mm Dicke keine charakteristischen Unterschiede aufweist, muß man annehmen, daß kleine unbeachtete Schwankungen der Bearbeitungsweise für die Abweichungen der beiden Texturen verantwortlich gemacht werden müssen.

Es gilt also für die Ausbildung der Rekristallisationstextur, ganz im Gegensatz zu unseren Feststellungen bei der Walztextur, daß sie gegen geringfügige Beeinflussungen aller Art sehr empfindlich ist. Das ist auch einleuchtend, da es sich hier um einen Wachstumsvorgang und nicht um einen rein geometrisch verständlichen Gleitvorgang im Kristallgitter unter äußerem Zwange handelt.

In den gleichen Zusammenhang gehört auch die Beobachtung, daß nach dem Rekristallisationsverfahren hergestellte Metallkristalle gewisse Orientierungen bevorzugen[1]). Nach unseren Beobachtungen schwankt jedoch diese in ein und derselben Versuchsreihe einheitliche Lagenbevorzugung in bisher noch nicht geklärter Weise bei verschiedenen Versuchsreihen, obwohl es sich dabei nur um geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen handeln konnte.

Abgesehen von vereinzelten Hinweisen auf Rekristallisationslagen bei Eisen und Wolfram[2]) scheint bisher nur bei Kupfer, Silber und Aluminium eine Rekristallisationstextur beobachtet worden zu sein. Die bisherigen Angaben sprechen auch nicht dagegen, daß bei allen regulärflächenzentrierten Metallen unter geeigneten Umständen die Würfellage als Rekristallisationslage auftritt. Die Ergebnisse, welche Glocker bei Silber gefunden hat, sind als Gegenbeweis nicht überzeugend, da er Feinsilber, d. h. 99,7 proz. Silber, benutzt hat. Wie wir[3]) aber gefunden haben, zeigt gezogenes Aluminium mit nur 0,07 Proz. Verunreinigungen die Würfellage nur schwach ausgeprägt, während sie bei 99,1 proz. Aluminium so gut wie verschwunden ist.

d) Technische Bedeutung der Rekristallisationstexturen. Für die Technik ist die Frage, in welcher Weise die Gefügeausbildung mit den Eigenschaften verknüpft ist, von einigem Wert, um so mehr, als bei der Rekristallisationstextur die Möglichkeit einer systematischen Beeinflussung vorliegt.

---

[1]) C. F. Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517—520, 1925; Engin. **120**, 368, 1925; E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34—38, 1926.

[2]) Moser, Stahl u. Eisen **45**, 343—344, 1925; J. Leonhardt, ZS. f. Krist. **63**, 478—495, 1926.

[3]) Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

Durch die zahlreichen Versuche der letzten Jahre an einzelnen Metallkristallen ist eine Orientierungsabhängigkeit verschiedener Eigenschaften sichergestellt. Es ist daher auch bei geordnetem Gefüge eine Abweichung der Eigenschaften vom ungeordneten Zustande zu erwarten.

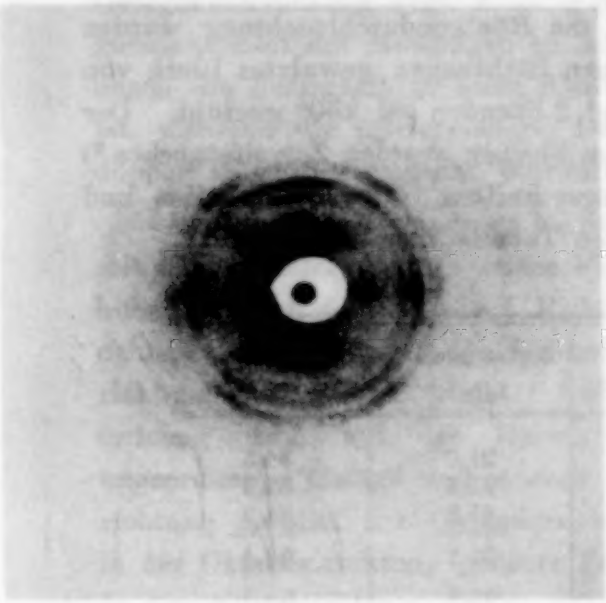


Fig. 18. Gewalzt.

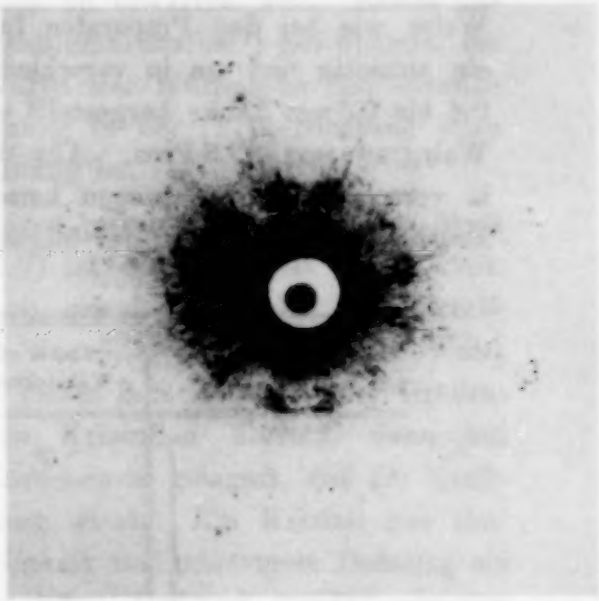


Fig. 19. Geglüht.

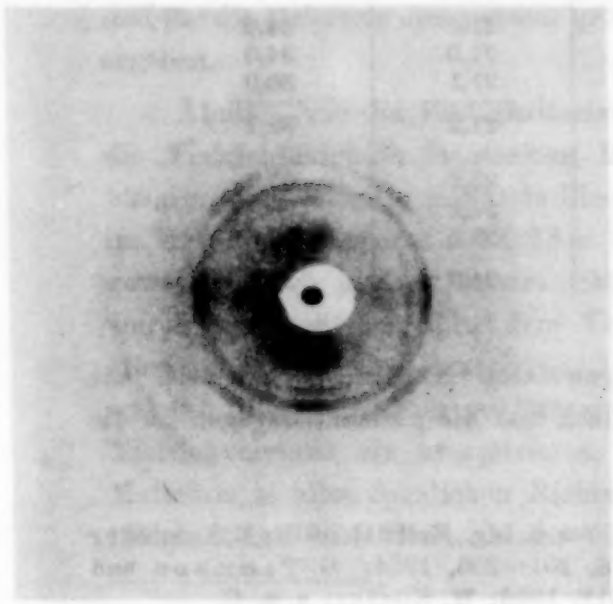


Fig. 20. Gewalzt.

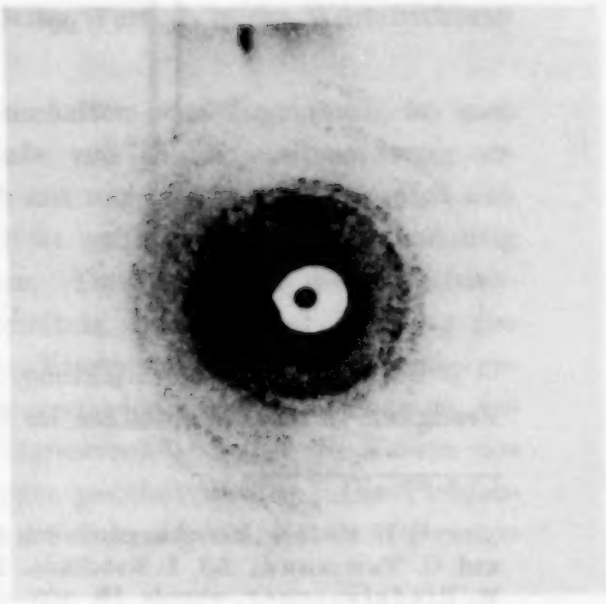


Fig. 21. Geglüht.

Fig. 18 bis 21. Zwei technische Kupferwalzbänder, kalt gewalzt sowie bei 400° 4¼ Stdn. geglüht.

Wie bereits von anderer Seite[1]) untersucht, zeigt ein gewalztes Blech nach dem Glühen infolge der neuen Rekristallisationstextur auch eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften.

Wir haben an Kupfer den Unterschied zwischen dem Blech mit geordnetem und mit ungeordnetem Gefüge untersucht. In der gleichen Weise wie bei den Präparaten für die Röntgendurchleuchtung wurden ein einseitig und ein in verschiedenen Richtungen gewalztes Blech von 0,4 bis 0,5 mm Dicke hergestellt und 2 Stunden bei 250° geglüht. Der Walzgrad war 99,3 Proz. Aus den Blechen wurden Zerreißstäbchen[2]) in verschiedenen Richtungen herausgeschnitten. Die Festigkeiten und Bruchdehnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Winkel zur Walzrichtung	Zugfestigkeit σ_B kg/mm²	Bruchdehnung δ_{15} Proz.
In einer Richtung gewalzt	0°	21,0	34,5
		21,3	31,3
		21,3	34,5
		21,2	33,4
	45°	21,8	55,0
		21,1	50,5
		21,8	56,5
		21,6	54,0
	90°	21,4	34,0
		21,0	34,0
		21,1	30,0
		21,2	32,7
In verschiedenen Richtungen gewalzt		25,2	37,7
		24,2	38,3
		25,2	36,5
		24,9	37,5

Bei dem in einer Richtung gewalzten Kupfer ist demnach die Festigkeit in allen Richtungen im Blech fast die gleiche; dagegen ist die

---

[1]) W. Müller, Forschungsarbeiten d. Ver. d. Ing., Heft 211, 1918; E. Schröder und G. Tammann, ZS. f. Metallkde. **16**, 201—206, 1924; G. Tammann und W. Riedelsberger, ebenda **18**, 105—111, 1926; W. Köster, a. a. O.

[2]) Der Querschnitt der Zerreißstäbchen betrug $\sim 4 \cdot 0{,}45$ mm. Die Bruchdehnung wurde auf 20 mm ($\sim 15 \times$ Durchmesser eines flächengleichen Rundstabes) bezogen.

Dehnung unter 45° zur Walzrichtung, d. h. wenn eine [110]-Richtung der orientierten Körner parallel zur Achse des Zerreißstabes liegt, um 65 Proz. größer als in der Walzrichtung und Querrichtung, zu denen parallel [100]-Richtungen der Körner verlaufen. Walzrichtung und Querrichtung sind dagegen gleichwertig, wie nach dem Befund aus der Gefügeuntersuchung (vgl. z. B. Fig. 5) zu erwarten war. Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen an Aluminiumkristallen[1]) gut überein, bei denen die Festigkeit in allen Richtungen der Würfelzone fast dieselbe ist, während die (gleichmäßige) Dehnung in der [110]-Richtung etwa doppelt so groß wie in der Würfelrichtung ist.

Bei dem in verschiedenen Richtungen gewalzten und geglühten Blech mit ungeordnetem Gefüge (siehe Fig. 7) ist die Festigkeit um 16 Proz. höher als bei dem in einer Richtung gewalzten Blech. Die Bruchdehnung ist gegenüber der Dehnung eines Zerreißstabes in der Walzrichtung um 14 Proz. erhöht. Auch dieser Befund stimmt der Größenordnung nach mit den Daten von Kristallen überein, denn bei ungeordnetem Gefüge sind ja auch Körnchen so gelagert, daß die Kraftrichtung parallel zur Oktaederrichtung wirkt. Ein Kristall hat aber in der Oktaederrichtung größere Festigkeit und niedrigere Dehnung als in der Würfelrichtung. Beim ungeordneten Haufwerk werden wir also Mittelwerte aus allen Richtungen zu erwarten haben, die, wenn man die Häufigkeit verschiedener Richtungen berücksichtigt, für die Festigkeit und für die Dehnung einen etwas größeren Wert als in der Würfelrichtung ergeben.

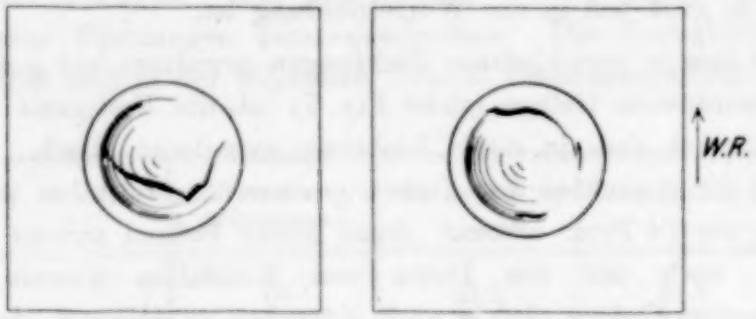
Ähnlich wie die Festigkeitseigenschaften beim Zugversuch, ist auch die Tiefziehfähigkeit in starkem Maße von der Kristallanordnung abhängig. Das allseitig gewalzte Blech mit ungeordnetem Gefüge ließ sich im Erichsen-Apparat bei 0,38 m Dicke auf 14 mm Tiefe, das einseitig gewalzte Blech nur auf 10 mm ziehen. Das Verhältnis dieser Tiefziehwerte entspricht ungefähr dem Verhältnis zwischen der Dehnung des allseitig gewalzten Bleches und der Mindestdehnung des einseitig gewalzten Bleches. Dies erklärt sich zwanglos aus der Auffassung des Tiefziehversuchs als komplizierter Zugversuch[2]), wobei die Fasern des Materials in allen möglichen Richtungen gedehnt werden. Die Tiefziehfähigkeit muß sich dann ebenso wie die Dehnung auf die Verfestigungs-

---

[1]) R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys., im Druck.

[2]) F. Saeftel und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **17**, 155—161, 258—264, 294—298, 1925.

fähigkeit des Materials zurückführen lassen [1]); und es ist daher ein einfacher Zusammenhang zwischen Dehnung und Tiefziehfähigkeit zu erwarten. Da aber beim Tiefziehversuch Beanspruchung in allen möglichen Richtungen vorliegt, ist hierbei der Mindestwert der Dehnung in allen möglichen Richtungen zugrunde zu legen. Diese Schlußfolgerung wird durch die Ausbildung des Bruches bei den Tiefziehversuchen bestätigt. Das allseitig gewalzte Blech riß nach Fig. 22 a plötzlich unregelmäßig auf, während sich beim einseitig gewalzten Blech, Fig. 22 b, zunächst nur



a) In verschiedenen Richtungen gewalzt. b) In einer Richtung gewalzt.

Fig. 22. Rißbildung bei Tiefziehproben aus geglühtem Kupferblech mit verschiedenem Gefüge.

die Fasern in der Walz- und Querrichtung entsprechend ihrer geringen Dehnung fast bis zum Reißen einzogen, und dann von einer dieser Stellen der Bruch ausging.

Die Untersuchung der technischen Walzbänder bestätigte diesen Zusammenhang zwischen Festigkeitseigenschaften und Gefüge. Das Band mit der regelmäßigsten Anordnung (Fig. 47) wies (als Mittelwert aus drei Versuchen) nur 23,9 kg/mm² Festigkeit und 30 Proz. Dehnung auf gegenüber 26,0 kg/mm² Festigkeit und 39 Proz. Dehnung beim Band mit ungeordnetem Korn (Fig. 49). Dem Gefüge nach zwischen diesen beiden Proben liegende Bänder besaßen auch entsprechende Festigkeitseigenschaften. Betont sei, daß in Zwischenstufen der Bearbeitung die untersuchten Walzbänder im Gefüge und in den Festigkeitseigenschaften gut übereinstimmende (z. B. Festigkeit 25,2 bis 26,4 kg/mm², Dehnung 41 bis 45 Proz. und Festigkeit 22,7 bis 23,2 kg/mm², Dehnung 48 bis 49 Proz.) Werte aufwiesen.

---

[1]) G. Sachs und G. Fiek, Der Zugversuch. Leipzig 1926.

Auch die gelegentliche Beobachtung, daß gezogene Gegenstände nicht die gewünschte Form annehmen[1]), dürfte auf eine Anisotropie der Kristallanordnung zurückzuführen sein.

Bei chemischen und physikalischen Vorgängen, Verdampfung usw. kommt die Orientierung einer Kristalloberfläche in eigenartiger und ausgesprochener Weise zur Geltung. Wir haben z. B. beobachtet, daß bei einem angeätzten Gußstück aus Kupfer nach längerem Lagern ein Teil der Kristalle schwarz angelaufen, ein anderer Teil dagegen ganz blank

Fig. 23. Reliefbildung auf der Kupferantikathode einer Röntgenröhre nach Gebrauch (3,3 mal vergr.)

geblieben war[2]). In ähnlicher Weise war beim Anätzen einer sehr grobkörnigen Duraluminprobe mit Flußsäure und Salzsäure eine unterschiedliche Kupferauscheidung auf den einzelnen Kristallen zu beobachten. Weitere Aufschlüsse über diesen Anlagerungsvorgang ergaben Ätzversuche an zylindrischen β-Messing-Stäben, die aus einem oder wenigen Kristallen bestanden. Durch abwechselnden Angriff von Chromsäure und heißer Salzsäure ergab sich nach einiger Zeit eine rote Kupferausscheidung auf den glänzend gelben Messingkristallen. Und zwar erschien die gekrümmte Oberfläche jedes Kristalls stellenweise rot und stellenweise gelb. Außerdem konnte aber auch je nach der Blickrichtung dieselbe Stelle bald gelb, bald rot aufleuchten. Offenbar werden also

[1]) Wir verdanken den Hinweis darauf Herrn Dr. G. Masing. Ein Tiefziehversuch an einem kreisrunden Ausschnitt aus dem Blech mit geordnetem Gefüge ergab in der Tat eine Verzerrung des Kreises zu einem abgerundeten Viereck, dessen Diagonale in der Walzrichtung lag.

[2]) G. Tammann und A. Müller, ZS. f. Metallkde. **18**, 69—74, 1926.

beim Ätzen zunächst facettenartig wichtige Kristallflächen freigelegt, an denen sich die Kupferteilchen anlagern. Ferner haben wir beobachtet, daß auf der Kupferantikathode einer Röntgenröhre (Fig. 23) durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen ein starkes Relief infolge der verschiedenen Abtragung der Kristalle und Zwillingsteile entsprechend der Orientierung ihrer Oberfläche entstand. Bei polierten Nickelblechen behielten bei Erhitzung auf hohe Temperaturen diejenigen, bei denen die Kristalle die Würfellage einnahmen, ihren Glanz, während Bleche mit anderem Gefüge (wahrscheinlich durch Verdampfung) matt und damit unbrauchbar wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für Unterstützung der Arbeit zu besonderem Danke verpflichtet.

Über eine optische Methode der Untersuchung von plastischen Deformationen in Steinsalz.

Von **I. W. Obreimow** und **L. W. Schubnikoff** in Leningrad.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1926.)

Es wird gezeigt, daß die optische Methode, die man jetzt mit so großem Erfolg zum Studium der Spannungen in Modellen verwendet, auch für die Entdeckung der plastischen Deformationen in Kristallen nützlich ist.

Die mechanischen Eigenschaften der Kristalle wurden bis jetzt gewöhnlich mittels der in der Technik üblichen Methoden bestimmt; es wurde die Abhängigkeit zwischen der angelegten Kraft und der resultierenden Spannung gemessen. Für alle untersuchten Kristalle erwies sich als charakteristisch das Vorhandensein einer Verfestigung. Diese letzte Erscheinung besteht, wie bekannt, darin, daß nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze bei der Vergrößerung der deformierenden Kraft sowohl die elastischen als auch die plastischen Deformationen anwachsen. Die mechanischen Methoden zeigen uns dabei nur das oberflächliche Aussehen der Deformation, was aber im Innern des Kristalls nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze geschieht und wie sich in ihm die Spannungen verteilen, darüber lassen sich nur indirekte Schlüsse ziehen [1]).

Einer einfachen visuellen Beobachtung kann nur die äußere Oberfläche des Kristalls unterzogen werden. Es gibt zwei Methoden, die optische und die Röntgenmethode, die uns auch in das Innere des Kristalls einzudringen erlauben. Es ist bekannt, zu welch ergiebigen Resultaten die Anwendung der Röntgenanalyse beim Studium der plastischen Deformationen in Kristallen führte [2]); auch die optische Methode hat bei der Untersuchung der Spannungsverteilung in deformierten Körpern gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Die letztere Methode hat aber den Nachteil, daß sie nur auf durchsichtige Körper angewandt werden kann. Wir wählten deshalb für unsere optische Untersuchung Steinsalz. Außer der Durchsichtigkeit hat dieser Kristall noch die wichtigen Vorteile, daß er leicht in großen Stücken beschafft werden

[1]) W. S. Farren und C. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. **107**, 422, 1925. Die Autoren vergleichen die Temperaturerhöhung des deformierten Kristalls mit der durch die angelegte Kraft geleisteten Arbeit, und schließen dabei, daß etwa 10 Proz. der Arbeit nicht in Wärme übergeht, sondern im Kristall als elastische Spannung bestehen bleibt.

[2]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Levitzki, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

kann, optisch gut isotrop ist und mehr als irgend ein anderer Kristall in bezug auf seine elastischen Eigenschaften untersucht worden ist.

Im folgenden bildet § 1 eine Einleitung zur Arbeit. Die Resultate werden von § 2 ab besprochen.

§ 1. Die elastischen und piezooptischen Eigenschaften der Kristalle. In den amorphen Körpern wächst der Brechungsexponent μ proportional der angelegten deformierenden Kraft an:

$$\Delta\mu = \varkappa p. \tag{1}$$

Wenn an einem amorphen Körper eine Zugkraft p angelegt ist, so wird dieser Körper einachsig doppelbrechend. Der Wert der Doppelbrechung

$$\mu_0 - \mu_e = ap \tag{2}$$

ist der Spannung proportional. μ_0 und μ_e sind hier die Brechungsexponenten des ordentlichen und außerordentlichen Strahles. Die Richtung der optischen Achse fällt mit derjenigen der angelegten Kraft zusammen.

Ein Kristall wird bei einseitigem Zug auch doppelbrechend, jedoch hängt jetzt der Wert der Doppelbrechung nicht nur von der Spannung p, sondern auch von ihrer kristallographischen Richtung ab.

Ist die deformierende Kraft längs (100) oder (111) gerichtet, so wird der Kristall in optischer Hinsicht einachsig mit der Doppelbrechung

$$\mu_0 - \mu_e = a_{100}p \tag{3}$$

und

$$\mu_0 - \mu_e = a_{111}p, \tag{4}$$

wobei

$$a_{100} \neq a_{111}$$

ist.

Ist endlich die Kraft längs (110) gerichtet, so bekommt die Doppelbrechung einen verschiedenen Wert, je nach der Richtung (100 oder 110), in der sie (senkrecht zur Kraft) beobachtet wird.

Für Steinsalz fand Pockels[1]) bei allseitigem Druck

$$\frac{d\mu}{d\varrho} = -0{,}304, \tag{5}$$

wo ϱ die Dichte des Kristalls ist.

Bei Zug längs (100):

$$\mu_0 - \mu_e = 3{,}73 \cdot 10^{-4} \cdot p, \tag{6}$$

wobei p in g/mm^2 ausgedrückt ist.

[1]) Ann. d. Phys. **39**, 440, 1890.

Ist endlich der Zug parallel (110) gerichtet, so wird der Kristall zweiachsig und

$$\mu_\perp - \mu_\parallel = 2{,}63 \cdot 10^{-4}\, p, \tag{7}$$

wenn wir in der Richtung (100) beobachten, sowie

$$\mu_\perp - \mu_\parallel = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\, p, \tag{8}$$

wenn dies in der Richtung (110) geschieht. Hier bedeutet $\mu_\perp$ den Brechungsexponenten für Lichtschwingungen, die senkrecht zur Druckrichtung einfallen, $\mu_\parallel$ denjenigen, der den parallel zum Druck gerichteten Schwingungen entspricht. Die Spannung ist wiederum in g/mm² ausgedrückt.

§ 2. Wir stellten unseren Steinsalzkristall zwischen die gekreuzten Nicolschen Prismen eines Polarisationsmikroskops ein, so daß der Lichtstrahl normal auf die Fläche des Würfels auftraf. Es zeigte sich, daß, falls Translationen vorhanden waren, im Kristall Restspannungen beobachtet werden konnten. Diese Restspannungen wurden dadurch merklich, daß sie das ursprünglich dunkle Feld des Mikroskops etwas erhellen [1]).

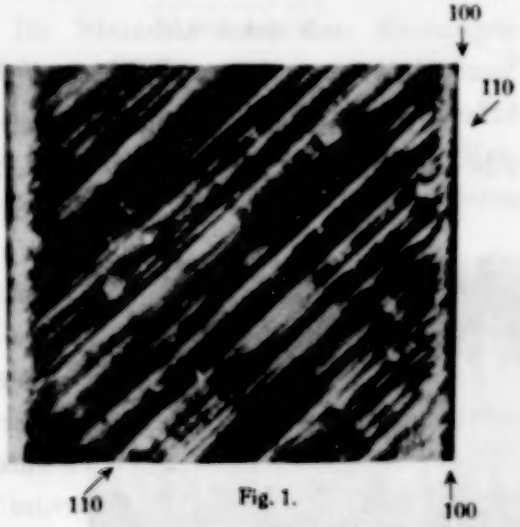


Fig. 1.

In Fig. 1 sind durch Pfeile mit der Überschrift 100 die Flächen des Würfels bezeichnet, so daß die hellen und dunklen Streifen parallel zu (110) gerichtet sind. Die dunklen Streifen können zweierlei bedeuten: entweder sind an diesen Stellen überhaupt keine Spannungen vorhanden oder es sind die Achsen des Ellipsoids der Doppelbrechung parallel zu den Achsen der Nicolschen Prismen gerichtet. Drehen wir den Kristall zwischen den Nicols, so können wir die Richtung der Achsen des Ellipsoids an den verschiedenen Orten des Kristalls ermitteln. Es zeigt sich, daß das ganze Bild dann besonders kontrastvoll wirkt, wenn die Achsen der Prismen den Kanten des Würfels parallel gerichtet sind; die Streifen verschwinden ganz, wenn die Achsen der Prismen mit der Richtung der Gleitflächen (110) zusammenfallen [2]).

[1]) Vgl. Fig. 1.

[2]) Im Polarisationsmikroskop läßt sich das Feld wegen einiger Mängel des optischen Systems nicht vollkommen verdunkeln. Es wurde deshalb bei einigen Versuchen der Polarisator durch ein Glan-Tompsonsches Prisma ersetzt. Es zeigte sich, daß, wenn die Achsen des Nicolschen Prismas längs (110) gerichtet waren, die Gleitflächen verschwinden, jedoch der Kristall als Ganzes das Feld etwas erhellte. Wir versuchen dieses Resultat folgendermaßen zu deuten: Der Haupttypus der auf-

Wir führen als Beispiel eine von den Messungen an, wo der Winkel bestimmt wurde, bei dem die Gleitflächen verschwinden.

Kristall Nr. 2.

Winkel auf dem Objekttisch des Mikroskops, bei dem die Achsen der Nicols parallel zu den Kanten des Würfels (den Kanten des Krista'ls) verlaufen.	Winkel auf dem Objekttisch des Mikroskops, bei dem die Gleitungsstreifen verschwinden.
$206{,}8^0 + 0{,}5$	$158{,}8^0 - 2{,}2$
$205{,}9 - 0{,}4$	$161{,}3 + 0{,}3$
$207{,}0 + 0{,}7$	$162.0 + 1{,}0$
$205{,}8 - 0{,}5$	$162{,}8 + 1{,}8$
$206{,}5 - 0{,}1$	$160{,}3 - 0{,}7$
Mittel $206{,}3^0$	Mittel $161{,}0^0$

Differenz $45{,}3^0$ statt $45{,}0^0$.

§ 3. Falls es als bewiesen gelten kann, daß die Hauptspannungen alle parallel zu (110) gerichtet sind, so bietet ihre Messung keine weiteren Schwierigkeiten. Wir bestimmten ihre Werte mittels eines Quarzkeiles, dessen optische Achse senkrecht zur Kante des Keiles verläuft. Die Messungen wurden im monochromatischen Lichte ausgeführt. Der Keil wurde unmittelbar auf den zu untersuchenden Kristall gelegt, so, daß der schwarze Streifen senkrecht zu den Gleitflächen des Kristalls zu liegen kam. Die Nicolschen Prismen wurden auf Dunkelheit eingestellt; ihre Achsen bildeten einen Winkel von 45^0 mit der optischen Achse des Keiles und waren folglich den Kanten des Würfels parallel gerichtet. War der Kristall deformiert, so wurden die Streifen durch jede Fläche ausgebogen, wobei die in Bruchteilen der Breite des Streifens ermittelte Ablenkung des Streifens von der Nullage unmittelbar den in Wellenlängen ausgedrückten Wert der Doppelbrechung des Kristalls bestimmt. Die

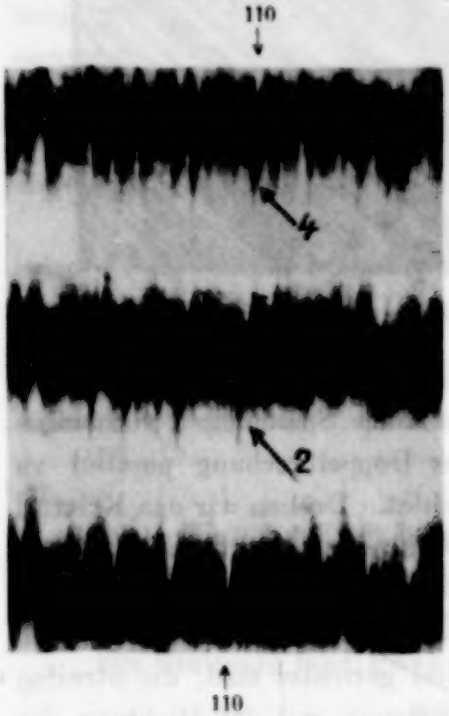


Fig. 2.

tretenden Restspannung bei der Gleitung ist eine „latente Biegung", d. h. die Hauptachsen der Spannungen sind den Gleitflächen parallel gerichtet. Diese Deformation wird von einer Rest-, Dehnungs- oder Druckdeformation des Kristalls als Ganzes überlagert, wobei diese letztere Deformation in der Richtung der Normalen zum Würfel verläuft. Die Spannungsverteilung für diesen Fall wird weiter besprochen werden.

Photographie eines solchen Bildes ist in der Fig. 2 gegeben. Die durch einen Pfeil gekennzeichnete Ablenkung des Streifens beträgt 0,3 Streifenbreiten, d. h. der Gangunterschied zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahle beträgt 0,3 der Wellenlänge. Die piezooptische Konstante kann für diesen Fall aus der Formel (7) entnommen werden, und da die Dicke des Kristalls gleich 5 mm ist, bekommt man für die Spannung den Wert

$$\frac{0{,}3}{2{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}5} \sim 2300\,\mathrm{g/mm^2} = 230\,\mathrm{kg/cm^2}.$$

Dies ist ein erstaunlich hoher Wert, wenn man beachtet, daß bei Zimmertemperaturen die Elastizitätsgrenze für Steinsalz nach den Messungen von A. Joffé nur 900 g/mm² beträgt, und eine Spannung von 450 g/mm² genügt, um den Kristall zu zerreißen. Andererseits ist aber von A. Joffé selbst eine bedeutende Verfestigung beobachtet worden. Unsere Messungen, die nach einer ganz abweichenden Methode ausgeführt worden sind, führen zu demselben Resultat.

In der Fig. 2 kann verfolgt werden, wieweit sich ein und dieselbe Gleitfläche erstreckt; durch die Pfeile 2 bis 6 ist der weitere Verlauf des durch den Pfeil 1 gekennzeichneten Streifens bezeichnet.

Einiges Interesse könnte der Maximalwert der von uns beobachteten Restspannungen bieten. Ihm entspricht eine Verschiebung von 0,3 Streifenbreiten bei einer Dicke des Kristalls von 1,2 mm. Für die Spannung ergibt sich an dieser Stelle ein Wert von etwa 10 kg/mm².

§ 4. Optische Bestimmung der Elastizitätsgrenze. Die eben besprochenen Resultate bewegten uns dazu, die optische Methode auf die Bestimmung der Elastizitätsgrenzen der Kristalle anzuwenden. Dazu genügte es, den durch Zug- oder Druckspannung beanspruchten Kristall zwischen zwei Nicolsche Prismen zu setzen und die deformierende Kraft zu bestimmen, bei der die ersten Spannungen längs den Gleitflächen auftreten. Wenn wir den Hauptschnitt der Nicolschen Prismen parallel zu den Hauptachsen der Spannungen im Kristall einstellen, so werden wir bei einer homogenen Spannungsverteilung im ganzen Kristall keine Aufhellung beobachten. Jede Abweichung von einer solchen, die durch auftretende, längs den Gleitflächen gerichtete Spannungen hervorgerufen wird, kann man aber sofort merken.

Unsere ersten Versuche haben wir durch Druckdeformation mittels einer Hebelpresse ausgeführt. Für die Elastizitätsgrenze ergab sich ein Wert, der zwischen 100 und 40 g/mm² schwankte, wogegen der von

A. Joffé für Zimmertemperaturen gemessene Wert 900 g/mm² betrug. Aus den Arbeiten von Polanyi läßt sich ein Wert von 200 bis 600 g/mm² entnehmen. Es könnte möglich sein, daß wir es in diesen Versuchen außer mit der Druckdeformation noch mit einer Biegung zu tun haben, obgleich Maßnahmen getroffen waren, um eine solche zu verhüten. In unseren weiteren Versuchen gingen wir daher zu Zugdeformationen über. Für die Versuche wurde möglichst tadelloses Natursteinsalz gewählt. Das Steinsalz wurde in Prismen von 60 bis 80 mm Kantenlänge und 5 × 5 mm Schnittfläche gespalten. Die Seitenflächen der Prismen wurden geschliffen, poliert[1]) und darauf der ganze Kristall in einem Ofen so lange erwärmt, bis die Restspannungen längs den Flächen (110), die im natürlichen Steinsalz immer vorhanden sind und sich bei dem Polieren noch vergrößern, gänzlich verschwunden waren. Es wurden im ganzen fünf Serien von Kristallen ausgeglüht:

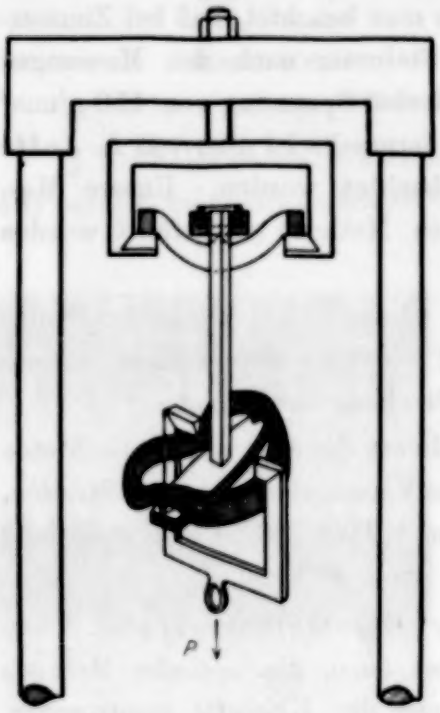


Fig. 3.

Serie	1	binnen	8	Stunden	bei	600°
„	2	„	2	Tagen	„	550—600°
„	3	„	2	„	„	550—600
„	4	„	3	„	„	750—650
„	5	„	2	„	„	650—600

Die kristallographische Orientierung aller so bearbeiteten Kristalle war (mit einer Genauigkeit von mehr als 1 Proz.) die gleiche, wobei die Seitenflächen mit den Flächen (100) zusammenfielen. Die Kristalle der ersten Serie wiesen merkliche Restspannungen auf, weshalb die Dauer des Ausglühens bis auf zwei Tage verlängert wurde. Die zweite Serie enthielt vorzügliche Kristalle, bei denen die Restspannungen so klein waren, daß sie weder visuell noch photographisch geschätzt werden konnten. Die Kristalle der dritten Serie waren minderwertig; sie enthielten unklare Stellen, die bei scharfer Beleuchtung die Form von Rauchwolken hatten. In einigen dieser Kristalle waren außerdem Wassertropfen eingeschlossen, die bei der hohen Temperatur verdampften und Blasen bildeten. Die

[1]) Geschliffen wurde auf einer mattierten Glasplatte mittels Schmirgel, dem konzentrierte Salzlösung zugesetzt war. Poliert wurden die Prismen auf einer ein mattierten Glasplatte, die mit derselben Lösung benetzt war.

Kristalle der vierten Serie waren aus demselben minderwertigen Stück Steinsalz abgespalten, wie die der dritten Serie. Infolge der langen Erwärmung zeigten sich einige von ihnen als rekristallisiert. Die fünfte Serie gab endlich wieder vorzügliche Kristalle. Im ganzen waren 25 Kristalle vorbereitet worden, von denen sich nur 5 als für die Versuche geeignet erwiesen. Die Kristalle hatten keine Verdickungen an den Enden, wie üblich, um ihre mechanische Bearbeitung möglichst zu vermindern. Die Kristalle wurden mittels Pizein in Stahlbacken eingekittet, die eine rechteckige Höhlung von 5×5 mm Fläche hatten, in die die Kristalle gerade paßten. Jede von diesen Stahlbacken war in einem Cardanischen Doppelgelenk befestigt, wobei als Stützpunkte der Aufhängevorrichtung vier Prismen dienten. Das obere Doppelgelenk war fest aufgehängt; an das untere wurde die deformierende Kraft angelegt. Bei einer solchen Anordnung konnte man sicher sein, daß beim Belasten keine Biegung des Kristalls entstehen konnte. Die Belastung geschah durch einen zylindrischen Körper, der in einer weiten gläsernen Röhre schwamm [1]). Wurde das Wasser aus der gläsernen Röhre herausgelassen, so vergrößerte sich das effektive Gewicht des Schwimmkörpers. Eine solche Anordnung erlaubt es, die Belastung allmählich ohne jegliche Stöße zu vergrößern. Da es unbekannt war, längs welcher Fläche des Kristalls die Bildung der Gleitflächen beginnen würde, mußte die Beobachtung von zwei Seiten ausgeführt werden. Um von einem Punkte aus beobachten zu können, war es bequem, das Cardanische Doppelgelenk um die Achse zu drehen. Diese Drehung geschah sehr langsam und ohne jegliche Stöße.

Tabelle 1.

Kristall	Serie	Zugspannung in g/mm², bei der die erste Gleitfläche erschien
1	2	70
2	2	78
3	2	69
4	2	78
5	3	Nicht beobachtet bis zu einer Zugspannung von 241 g/mm², bei welcher der Kristall zerrissen wurde.
6	4	Nicht beobachtet bis 104 g/mm².
7	5	78

Die Kristalle 5 und 6, die aus den Serien 3 und 4 stammten, wurden schon vor dem Versuch als unbrauchbar erkannt. Die angeführten Resultate zeigen noch einmal, eine wie große Homogenität und Reinheit der Kristalle die Versuche erfordern.

[1]) W. Ewald, Glasindustrie **34**, 3, 1925.

§ 5. Die Ausbildung der Gleitungen. Zweifellos sind die von uns beobachteten Translationen wirklich die ersten, die im Kristall auftreten. Wir wollen die ganze Erscheinung für den Kristall Nr. 2 beschreiben, bei dem sie besonders charakteristisch ausgeprägt ist. Für die anderen Kristalle verlief sie auf ähnliche Weise (vgl. Fig. 4).

Als Polarisator und Analysator dienten zwei prachtvolle Glan-Tompsonsche Prismen. Ihre Achsen wurden parallel zu der langen Kante des Kristalls und folglich auch der Richtung der angelegten Spannung eingestellt. Als Lichtquelle diente eine Gleichstrombogenlampe (16 bis 20 Amp.), deren Licht durch Linsen fokussiert wurde. Um eine Erwärmung der Prismen zu verhüten, war ein Filter eingeschaltet, das die Wärmestrahlen absorbierte; außerdem wurde durch ein Diaphragma ein Teil aus dem ganzen Strahlenbündel ausgeschnitten, der gerade genügte, um den zu beobachtenden Teil des Kristalls gleichmäßig zu beleuchten. Vor der Deformation erschien der Kristall bei der Beobachtung ganz dunkel, oder vielmehr es waren auf dem sehr dunklen Hintergrund nur wenige Risse und schwache Inhomogenitäten zu bemerken. Einige von ihnen hatten die Richtung (110), die anderen eine andere, jedenfalls waren sie so schwach, daß sie nur mit Mühe entdeckt werden konnten. Wir fingen nun an, den Kristall vorsichtig zu belasten. Bis zu einer Zugspannung von 78 g/mm² war nichts Neues zu bemerken; 20 Sekunden später, nachdem eine Spannung von 78 g/mm² angelegt war, wurde der Kristall plötzlich von zwei Streifen (1 und 2, Fig. 4) durchschnitten. Dann nach 5 Sekunden erschien ebenso plötzlich der Streifen 4. In den folgenden 3 Minuten waren keine Änderungen zu beobachten. 13 Minuten nach dem Anlegen der Spannung bildete sich in dem Kristall noch der Streifen 5 aus. Die folgenden 12 Stunden der Belastung brachten nichts Neues. Der Augenblick, wo sich die Streifen 3 und 4 ausbildeten, wurde nicht bemerkt. Jedenfalls erschienen sie früher als der Streifen 5.

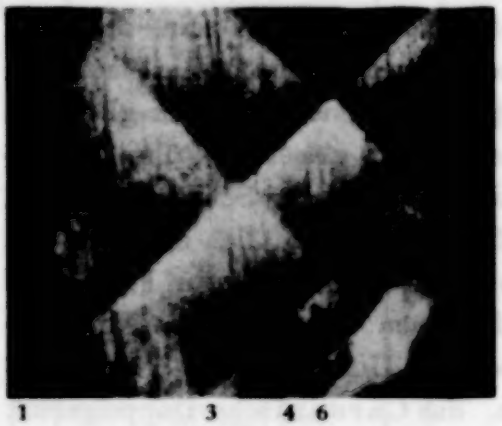


Fig. 4.

Bei weiterer Vergrößerung der Belastung bildeten sich noch mehr Translationen aus, die sämtlich die gleiche Richtung hatten, nämlich parallel den Streifen 1, 3, 4 und 6.

Die Gleitungen erschienen nicht sofort, nachdem die angelegte Kraft vergrößert war, sondern erst nach einiger Zeit. Einige von ihnen bilden sich plötzlich aus, die anderen nur langsam, so daß man beobachten konnte, wie sie allmählich quer durch den Kristall wuchsen. Ihr Aussehen ist sehr charakteristisch: von der einen Seite der Gleitfläche ist der Kristall dunkel, von der anderen hell, wobei die Grenze zwischen Licht und Schatten sehr scharf ausgeprägt ist.

§ 6. Der Bau der Gleitflächen. Wir wollen nun auf die in der Fig. 4 abgebildete seltsame Verteilung von Licht und Schatten näher eingehen. Es erscheint nämlich, nachdem die Zugkraft entfernt ist, eine Seite der Gleitfläche dunkel, die andere hell, die Grenze zwischen Licht und Schatten sehr scharf. und um so schärfer, je vollkommener das optische System ist. Eine solche Lichtverteilung kann in zwei Fällen entstehen; entweder sind innerhalb der Schattenseite überhaupt keine Spannungen vorhanden oder es sind die Hauptspannungen parallel zu den optischen Achsen der Nicolschen Prismen und folglich auch den Kanten des Würfels gerichtet. Wir müssen die letztere Annahme als richtig annehmen, da bei einer Drehung des Kristalls zwischen den Nicolschen Prismen die Schattenseite sich zu erhellen beginnt. Dabei muß aber folgendes betont werden: Die Grenze zwischen der Schatten- und der Lichtseite verschwindet nie, sie ist immer als ein dünner schwarzer Strich zu bemerken, der einem Bleistiftstrich ähnlich aussieht. Dieser Bleistiftstrich kann selbst dann beobachtet werden, wenn eines von den Nicolschen Prismen so eingestellt ist, daß die Spannungen ganz verschwinden. Man kann selbst eines oder beide Nicolschen Prismen entfernen, der Strich ist immer noch zu merken, jetzt hellgrau gefärbt, aber ebenso dünn wie früher. Ein solcher „Bleistiftstrich" ist in jeder Gleitfläche vorhanden; er wirkt wie eine dünne, in der Richtung (110) orientierte Platte aus einem fremden Stoff, oder wie ein der Richtung (110) paralleler Spalt.

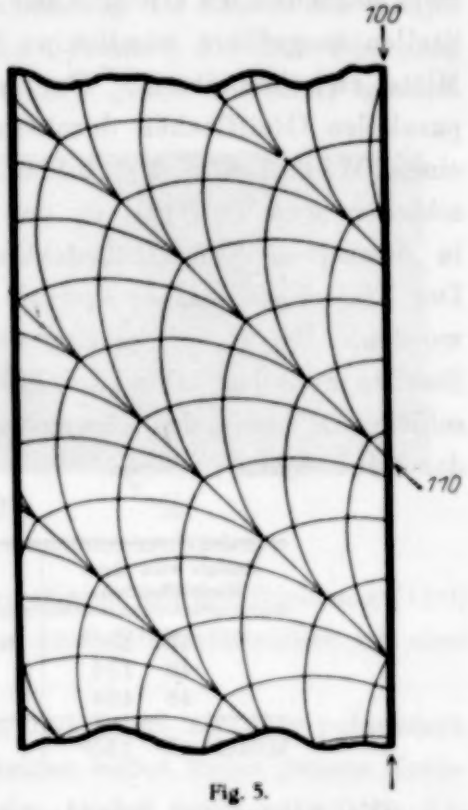


Fig. 5.

Indem wir die Nicolschen Prismen um den Kristall herum drehen, können wir die Richtung der Hauptspannungen finden. Die Teile des Kristalls nämlich, in denen die Hauptspannungen den Achsen der Nicolschen Prismen parallel angeordnet sind, erscheinen uns als vollkommen dunkel. Bei einer Drehung der Prismen verschiebt sich der Schatten von dem einen Bleistiftstrich zu dem nächsten. Im Innern des Kristalls haben wir eine ziemlich einfache Spannungsverteilung, die für den Kristall Nr. 2 in der Fig. 5 abgebildet ist; an der Oberfläche ist dagegen die Spannungsverteilung recht verwickelt. Da die Abstände zwischen zwei benachbarten Gleitflächen klein sind, wurden die Messungen an drei Stellen ausgeführt, nämlich an beiden Seiten der Gleitfläche und in der Mitte zwischen ihnen. Der ganze Kristall ist von einer Schar von parallelen Gleitflächen durchschnitten, die mit den Kanten des Würfels einen Winkel von 45° bilden. Diese Flächen sind voneinander verschieden weit entfernt, so daß die Abstände zwischen ihnen an Länge in demselben Kristall bedeutend variieren (vier- bis fünfmal) können. Der Einfachheit halber sind sie in der Fig. 5 einander gleich abgetragen worden. Bei einer Drehung des Kristalls verschieben sich die dunklen Streifen zwischen allen Gleitflächen auf eine genau ähnliche Weise. Verschiedenen Lagen des schwarzen Streifens entsprechen folgende Teilungen der Nicolschen Prismen.

Tabelle 2.

Rechts von dem Bleistiftstrich		In der Mitte		Links	
48°	136°	18°	198°	72°	165°
48	134	20	199	74	165
48	134	20	199	74	165
Mittel 47°	135°	20°	199°	73°	165°

Die Achsen der Nicolschen Prismen sind den Kanten des Würfels parallel gerichtet:

104° 104° 104° 104°. Mittel 104°.

Der Kristall wird gleichmäßig hell:

	148°	58°
	148	58
	149,5	59
	150	
Mittel	148,5°	58°

Diese Erscheinung geht gleichzeitig in den mittleren Teilen aller Gleitflächen vor sich.

In der Fig. 5 sind nach den eben angeführten Daten die Linien der Hauptspannungen aufgetragen. An den Rändern des Kristalls ist die ganze Erscheinung bedeutend verwickelter. Die Linien der Hauptspannungen können dann unsymmetrisch zu den Richtungen (110) verlaufen; an den Stellen, wo die Bleistiftstriche an den Würfelflächen endigen, bilden sich Pfauenaugen, die denjenigen ähnlich sind, die man bekommt, wenn man im polarisierten Licht mit einer scharfen Spitze auf eine Platte drückt (Fig. 6).

Eine unmittelbare Bestimmung der Hauptspannungen im Kristall mittels eines Quarzkeils ist wegen der Krümmung der Linien der Hauptspannungen unmöglich. Die Änderung der Spannung bei dem Übergang der Gleitfläche kann noch mehr oder minder genau bestimmt werden,

Fig. 6.

Fig. 7.

da hier die Winkel, die die Hauptspannungslinien mit der Richtung (110) bilden, klein sind, in der Mitte zwischen zwei Bleistiftstrichen ist aber eine solche Bestimmung unmöglich.

Ein Polarisator und Analysator, der das Licht zirkular polarisiert, ist hier auch nicht anwendbar, da die Platten selbst keine genaue Kreispolarisation geben, sondern eine elliptische, wobei diese natürliche Abweichung von der Kreispolarisation größer ist als diejenige, die durch die Spannungen im Kristall hervorgebracht wird.

Der Riß und die Krümmung, den der schwarze Streifen des Quarzkeils beim Übergang über die Gleitfläche erfährt, ist in der Fig. 8 zu sehen. Beiderseits der Gleitfläche ist der Interferenzstreifen verschoben, wobei die Richtungen der Verschiebung entgegengesetzt sind. Aus dem letzten Umstand kann man schließen, daß einerseits der Kristall nach (110) zusammengedrückt, andererseits gedehnt ist. Es muß folglich zwischen den Gleitflächen eine Biegung vorhanden sein. Charakteristisch für den Kristall ist der Umstand, daß zwischen jedem Nachbarpaar von Gleit-

flächen die Spannungen auf ähnliche Weise verteilt sind und alle Biegungen eine und dieselbe Richtung haben.

In unseren weiteren Versuchen haben wir den Kristall in Nitrobenzol eingesenkt, das den gleichen Brechungsexponenten wie Steinsalz hat, und ein Bündel von polarisiertem Licht hindurchgelassen, das so gerichtet war, daß es die Fläche 110 streifte (vgl. Fig. 8). Bei einer solchen Anordnung sind bei gekreuzten Nicolschen Prismen die Spannungen sehr gut zu sehen. Die Spannungsverteilung ist in diesem Falle einfacher als in der Würfelfläche. Die Gleitflächen gehen immer durch den ganzen Kristall von einer Grenzfläche bis zur anderen. Sie sind am besten dann zu sehen, wenn die Achsen der Nicolschen Prismen mit der langen Kante des Kristalls einen Winkel von 45° bilden; wenn die Achsen der Richtung (110) parallel gerichtet sind, verschwinden die hellen Stellen vollkommen, die „Pfauenaugen" auch. Das Aussehen, das die Gleitflächen bei dieser Anordnung haben, ist in der Fig. 9 wiedergegeben. Der Kristall ist hier derselbe wie der in Fig. 8 abgebildete. Da in der Fig. 9 der Kristall zum Mikroskop geneigt stand, konnte nur ein Teil von ihm scharf fokussiert werden.

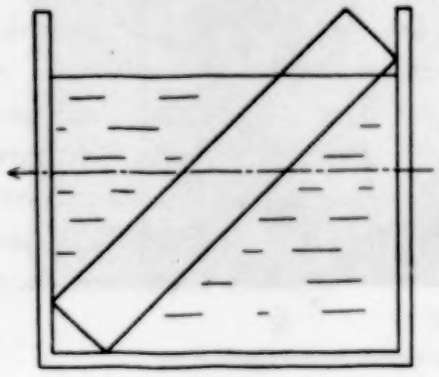


Fig. 8.

In unseren Versuchen haben wir die Doppelbrechung in zwei Richtungen beobachtet: senkrecht zu der Würfelfläche und senkrecht zu der Fläche (110). Dies gibt uns die Tangentialspannungen in zwei Richtungen. Um den elastischen Zustand des Körpers vollkommen zu beschreiben, müßte man noch die Volumenkompressibilität bestimmen. Diese letztere Deformation kann aus der Änderung des Brechungsexponenten ermittelt werden. Eine solche Änderung ist auch wirklich zu beobachten, falls Restspannungen vorhanden sind. Diese Restspannungen konnten dadurch sichtbar gemacht werden, daß man den Kristall mit einer punktförmigen Lichtquelle bestrahlte und den von ihm geworfenen Schatten beobachtete. An diesem Schatten waren die Gleitflächen deutlich zu sehen. Stellt man zwischen den Kristall und die Lichtquelle ein Nicolsches Prisma, so wird bei einer Drehung des Prismas der Schatten gar nicht verändert. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Änderung des absoluten Wertes des Brechungsexponenten den Wert der Doppelbrechung bedeutend übertrifft.

§ 7. Schlußbemerkungen. Wir wollen noch einiges über das Ausglühen der Kristalle sagen. Wir stellten einen stark deformierten Kristall zwischen zwei Nicolsche Prismen und beobachteten, wie sich die Spannungen beim Ausglühen verändern. Bei 380° beginnen die Spannungen sich zu verkleinern. Bei 480° sind sie noch kleiner. Zuerst verlieren sie sehr schnell an Intensität, dann wird ihr Zurückgehen so langsam, daß binnen einer Stunde keine Änderung zu merken ist. Wir wählten für das Ausglühen eine Temperatur von 600° C. Unter diesen Bedingungen war das Ausglühen sehr vollkommen, so daß die geringen übrigbleibenden Restspannungen kaum bemerkt und überhaupt nicht gemessen werden konnten. Die von uns oben angeführten Resultate zeigen, daß bei ausgeglühten Kristallen die Elastizitätsgrenze sehr niedrig liegt, so daß bei einer einigermaßen unvorsichtigen Handhabung die Kristalle gebogen werden. Wird der Kristall längs der Gleitfläche zerrissen, so ist die Rißfläche so vollkommen, wie sie bei natürlichen Kristallen nie vorkommt. Den Grad der Vollkommenheit konnten wir leider nicht mit Röntgenstrahlen prüfen. Beim Aufeinanderlegen kleben die Flächen ebenso gut zusammen, wie es bei einem „optischen Kontakt" bei geschliffenen Glasplatten oder Gips- und Glimmerkristallen der Fall ist. Freilich haften die Flächen nicht in ihrer ganzen Ausdehnung aneinander, sondern nur an einigen wenigen Stellen.

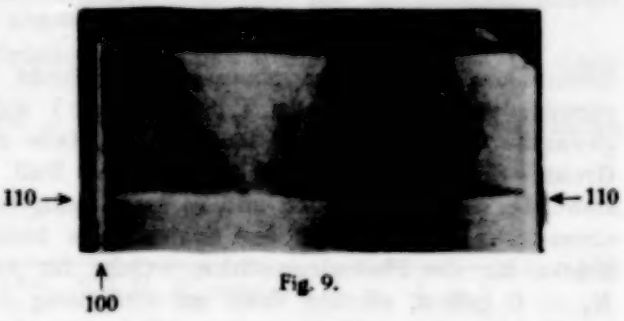


Fig. 9.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgen-Institut, Dezember 1926.

Über den Einfluß der stehenden Wellen in dünnen Schichten auf die Photostromstärke.

Von N. Akulov in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1927.)

Grenzt eine photoaktive planparallele Schicht an zwei im allgemeinen optisch verschiedene Medien 1 und 2, wobei sich 1 auf die dem einfallenden Licht zugewandte Seite bezieht, so können sich, falls das Reflexionsvermögen R_2 an der Grenze–Schicht — zweites Medium von Null verschieden ist, in der Schicht stehende Wellen ausbilden und es kann dann das periodische Verhalten der Photostromstärke als Funktion der Schichtdicke bedingt werden. Die erhaltenen Ausdrücke für die Photostromstärke, welche für den allgemeinen Fall $R_1 \neq 0$ und $R_2 = 0$ gelten, werden dann zur Erklärung der Abweichungen von der Theorie von Partzsch und Hallwachs, welche von einigen Forschern beobachtet wurden, angewendet.

Die Abhängigkeit der Stärke des Photostromes von der Dicke der beleuchteten Schicht ist von Partzsch und Hallwachs[1]) theoretisch behandelt worden.

Ihre Theorie ist aus der Annahme entwickelt, daß die Stärke des Photostromes der Intensität des Lichtes proportional ist und daß die Intensität des Lichtes dem Gesetz von Beer $dJ = -kJdx$ folgt.

Doch ist bei genügend dünnen Schichten, deren Dicke von der Größenordnung der Wellenlänge ist (also in besonders interessanten Fällen), die Beziehung $dJ = -kJdx$ nicht anwendbar.

Dieser Umstand ist augenscheinlich die Ursache einer ganzen Reihe von Abweichungen von dem — sich aus der Theorie von Partzsch und Hallwachs ergebenden, monotonen Charakter der Abhängigkeit der Photostromstärke von der Schichtdicke — wie es die Messungen[2]), [3]), [4]) und Berechnungen[5]) verschiedener Forscher zeigen. Bei diesen Berechnungen wurde aber der Einfluß der in der Schicht erhaltenen stehenden Wellen auf die Photostromstärke, welcher auch bei gewöhnlichen Versuchsbedingungen bedeutend sein kann, außer acht gelassen.

---

[1]) A. Partzsch und W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.
[2]) A. Predwoditelew und N. Netschaewa, ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.
[3]) O. Stuhlman, Phys. Rev. **20**, 65, 1922.
[4]) K. Compton und L. Ross, Phys. Rev. **13**, 374, 1919.
[5]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **38**, 589, 1926; siehe S. 921, Fußnote 2.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit ist, einen Ausdruck für die Photostromstärke als Funktion der Schichtdicke für den Fall zu geben, daß innerhalb der Schicht stehende Wellen entstehen. Die erhaltenen Formeln sind dann zur Untersuchung der genannten Abweichungen von der Theorie von Partzsch und Hallwachs verwendbar.

§ 1. Von den bekannten[1]) Ausdrücken für den elektrischen (E) und magnetischen Vektor (H) der Welle in einer planparallelen Platte, welche von zwei optisch verschiedenen Medien begrenzt ist, ausgehend, erhält man für die Zeitmittel des Lichtenergiestromes $J = \frac{c}{8\pi} |EH^*|$ in einer solchen Platte als Funktion des Abstandes x von der ersten Grenzfläche folgende Formel:

$$J = J_0 (1 - R_1) \frac{e^{k(d-x)} - R_2 e^{-k(d-x)} - 2\frac{\varkappa}{n}\sqrt{R_2}\sin[\omega(d-x)+\varphi_2]}{e^{kd} - R_1 R_2 e^{-kd} - 2\sqrt{R_1 R_2}\cos(\omega d + \varphi_1 + \varphi_2)}. \quad (1)$$

Dabei ist J_0 die Intensität des auf die Schicht auffallenden Lichtes; R_1 das Reflexionsvermögen an der Grenze–Schicht — erstes Medium (in welchem die einfallende und die reflektierte Strahlung stattfinden) und R_2 das Reflexionsvermögen an der Grenze–Schicht — zweites Medium[2]).

Sind n_1, n_2 und $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ die Brechungs- und Absorptionsindexe dieser Medien und $n, \varkappa$ die der Platte, so haben wir:

$$\frac{p_m - p}{p_m + p} = \sqrt{R_m}\, e^{-i\varphi_m};$$

---

[1]) P. Drude, Physik des Äthers, S. 639, 1912; W. Esmarch, Ann. d. Phys. 42, 1257, 1913.

[2]) Obgleich bei $\varkappa \ll n$ der Ausdruck $2\frac{\varkappa}{n}\sqrt{R_2}\sin[\omega(d-x)+\varphi_2] \equiv z$ in Formel (1) im Vergleich zu den anderen Gliedern des Nenners dieser Formel äußerst klein ist, können wir ihn auch in diesem Falle nicht außer acht lassen.

Bei der Berechnung der ganzen in der Schicht absorbierten Lichtenergie: $J_a = (J)_{x=0} - (J)_{x=d}$, ergibt diese Größe z eine Differenz, die mit den Differenzen der anderen Glieder des Nenners vergleichbar sein kann. Eine noch bedeutendere Rolle spielt die Größe z bei der Berechnung der Ableitung $\frac{dJ}{dx}$, da sie bei genügend großen Werten von R_2 den scharf periodischen Charakter dieser Ableitung als Funktion der X bedingt und also das Auftreten der stehenden Wellen (Knoten und Bäuche) innerhalb der Schicht charakterisiert. Indem aber Hlučka in den Koeffizienten der Größe J_a im voraus $\frac{\varkappa}{n} = 0$ annimmt, läßt er den genannten Ausdruck z fort und schließt damit das Auftreten von stehenden Wellen innerhalb der Schicht und ihren Einfluß auf die Photostromstärke aus der Betrachtung aus.

dabei $p_m = n_m - \varkappa_m i \qquad \varkappa_1 = 0,$
$p = n - \varkappa i \qquad (m = 1, 2).$

Aus diesen Beziehungen können die Größen R_1, R_2 und φ_1, φ_2 leicht berechnet werden.

In der Beziehung (1) sind noch als Abkürzungen eingeführt:

$$\frac{4\pi}{\lambda}\varkappa = k; \qquad \frac{4\pi}{\lambda} n = \omega,$$

dabei ist λ die Wellenlänge der Lichtquelle.

Die Zahl der Elektronen, welche in einer Elementarschicht von der Dicke dx ausgelöst werden, ist der in dieser Schicht absorbierten Lichtenergie $\frac{dJ}{dx} dx$ proportional.

Bei der Bewegung zur Grenzfläche der Schicht wird eine Anzahl von diesen Elektronen wieder „absorbiert" und nur ein Teil, welcher einer gewissen Funktion $W(x)$ proportional ist, wird aus der Platte austreten.

Dementsprechend erhalten wir für die Zahl der Elektronen, welche in einer Zeiteinheit durch 1 cm² der Grenzfläche in das erste oder zweite Medium geschleudert werden können, den folgenden Ausdruck:

$$N_m = a_m \int_0^d \frac{dJ}{dx} W_m(x)\, dx; \qquad (m = 1, 2). \tag{2}$$

Da bei $R_1 \neq 0$ und $R_2 \neq 0$ $\frac{dJ}{dx}$ eine periodische Funktion der x und d ist, so wird die Größe N_m und also die Photostromstärke im allgemeinen auch eine periodische Funktion der Schichtdicke sein.

Die Grundperiode der Photostromschwankungen ist:

$$D = \frac{\lambda}{2n}.$$

Die Größe der relativen Amplitude derselben (das Verhältnis der Amplitude zum Mittelwerte der Photostromstärke) wird nicht nur von dem Reflexionsvermögen R_1 und R_2, sondern auch von der Art der Funktion $W(x)$, abhängen. Wenn z. B. $W =$ const ist, wird die Photostromstärke der gesamten in der Schicht absorbierten Lichtenergie proportional sein. Bei kleinen k und $R_1 = 0$ können die Photostromschwankungen in diesem Falle auch bei großen R_2 sehr klein werden.

Wenn aber $W(x)$ mit wachsendem x sehr schnell abnimmt, so wird die Photostromstärke hauptsächlich von der in den Grenzelementar-

schichten absorbierten Lichtenergiemenge abhängen. Die relativen Schwankungen der Photostromstärke, als Funktion der Schichtdicke, können auch bei $R_1 = 0$ in diesem Falle genügend groß ausfallen.

Im allgemeinen werden bei $R_1 = 0$ und $R_2 \neq 0$ die Photostromschwankungen hauptsächlich dadurch verursacht, daß die relative Lage der Elementarschichten, für welche $\frac{dJ}{dx}$ ein Maximum oder ein Minimum annimmt, sich in bezug auf die Lage der Elementarschichten, für welche $W(x)$ den größten Wert hat, mit der Schichtdicke verändert.

Wir wenden uns jetzt dem Falle zu, daß die Funktion $W_1(x)$ durch die Beziehung:

$$W_1(x) = \text{const.}\, e^{-\alpha x}, \tag{3}$$

wo α der Absorptionskoeffizient der Elektronen ist, ausgedrückt werden kann.

Nach Einführung von (1) und (3) in (2) findet man

$$N_1 = a_1 \frac{k J_0 (1 - R_1)}{\varrho} \left[\frac{1 - e^{-(\alpha - k)d}}{\alpha - k} + R_2 \frac{1 - e^{-(\alpha + k)d}}{\alpha + k} - 2\sqrt{R_2} \frac{\cos(\omega d + \varphi_2 - \varepsilon) - e^{-\alpha d} \cos(\varphi_2 - \varepsilon)}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}} \right], \tag{I}$$

wo

$$\varrho = e^{kd} + R_1 R_2 e^{-kd} - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos[\omega d + \varphi_1 + \varphi_2]$$

und

$$\alpha - \omega i = \sqrt{\alpha^2 + \omega^2}\, e^{-\varepsilon i}$$

sind.

Analog findet man für die Zahl der Elektronen, welche bei entsprechenden Versuchsbedingungen in das zweite Medium geschleudert werden können:

$$N_2 = a_1 \frac{k J_0 (1 - R_1)}{\varrho} \left[\frac{e^{kd} - e^{-\alpha d}}{\alpha + k} + R_2 \frac{e^{-kd} - e^{-\alpha d}}{\alpha - k} - 2\sqrt{R_2} \frac{\cos(\omega d + \varphi_2 - e) - e^{-\alpha d} \cos(\varphi_2 - \varepsilon)}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}} \right]. \tag{II}$$

§ 2. Zur Erklärung der Beobachtungsergebnisse von Predwoditelew und Netschaewa übergehend, müssen wir in Betracht ziehen, daß die von ihnen benutzte Lichtquelle (Quarzlampe) nicht monochromatisch war. Deshalb muß man bei der Berechnung der Gesamtzahl der ausgelösten Elektronen die Ausdrücke vom Typus I, welche den einzelnen Spektrallinien entsprechen, summieren. Dabei werden die bedeutenden

Photostromschwankungen nur durch solche Spektrallinien bedingt, für welche k genügend klein und R_2 genügend groß (oder im allgemeinen $R_2 \neq 0$) sind.

Im Spektrum der Quarzlampe sind drei Linien, die für Fuchsinschichten diesen Bedingungen genügen, vorhanden:

$$\lambda_1 = 365\,\mathrm{m}\mu; \quad \lambda_2 = 404\,\mathrm{m}\mu; \quad \lambda_3 = 690\,\mathrm{m}\mu.$$

Die letztgenannte Linie kann aber wegen ihrer kleinen Intensität und der Lage in der Nähe des infraroten Spektralgebietes kaum irgendwelche bedeutende Stromstärke liefern.

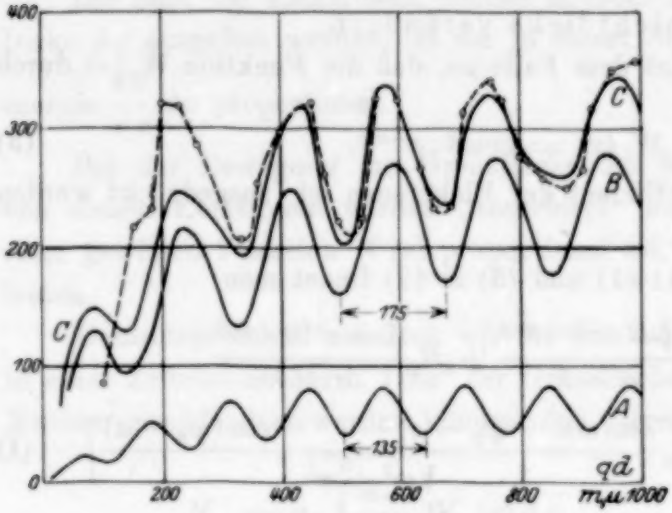


Fig. 1. Fuchsin.

Nach Einführung der Werte n_m, $\varkappa_m$ $(m = 1, 2)$ und $n, \varkappa$ (Luft, Silber und Fuchsin), die den ersten beiden Linien entsprechen, in die Formel (1), erhält man für die Photostromstärke die Kurven A und B (Fig. 1). In ihnen ist auf der Abszissenachse das Gewicht der Farbe pro Quadratzentimeter $c = q\,d$, wo q das spezifische Gewicht bedeutet, aufgetragen (für Fuchsin ist $p = 1{,}065$) und d ist in $\mathrm{m}\mu$ ausgedrückt. Die Ordinaten bedeuten die Elektrometerausschläge.

λ	Luft		Fuchsin		Silber	
$\mathrm{m}\mu$	n_1	$\varkappa_1$	n	$\varkappa$	n_2	$\varkappa_2$
365	1	0	1,45	$\sim 0{,}002$	0,2	1,45
404	1	0	1,25	$\sim 0{,}008$	0,16	2,0

Nachdem man die Ordinaten der Kurven A und B, in passenden [1]) Maßstäben ausgedrückt, summiert hat, erhält man die endgültige theoretische Kurve, welche sowohl nach der Lage aller Maxima und Minima, als auch nach dem allgemeinen Charakter sehr gut mit der experimentell gefundenen Kurve, die punktiert dargestellt ist, übereinstimmt. Hierbei ist, wegen

[1]) Es ist schwer, mangels der Literaturangaben das Verhältnis $\dfrac{(a\,k\,J_0)_{365\ \mathrm{m}\mu}}{(a\,k\,J_0)_{404\ \mathrm{m}\mu}}$ zu bestimmen.

eines schnellen Anstiegs der Mittelwerte der Photostromstärke, für den Absorptionskoeffizienten der hinreichend hohe Wert $\alpha = 0{,}005\,\mathrm{m}\mu^{-1}$ anzunehmen.

§ 3. Die Messungen von Stuhlman zeigen, daß die dünnen Metallschichten (Silber, Platin) eine Photostromstärke geben, die als Funktion der Schichtdicke ein bestimmt ausgedrücktes Maximum hat. Die theoretische Bearbeitung der Resultate dieser Messungen wurde jedoch durch den Umstand erschwert, daß die optischen Koeffizienten der Metalle selbst von der Schichtdicke abhängen können. Die in dieser Richtung ausgeführten Messungen betreffen hauptsächlich den sichtbaren Teil des Spektrums.

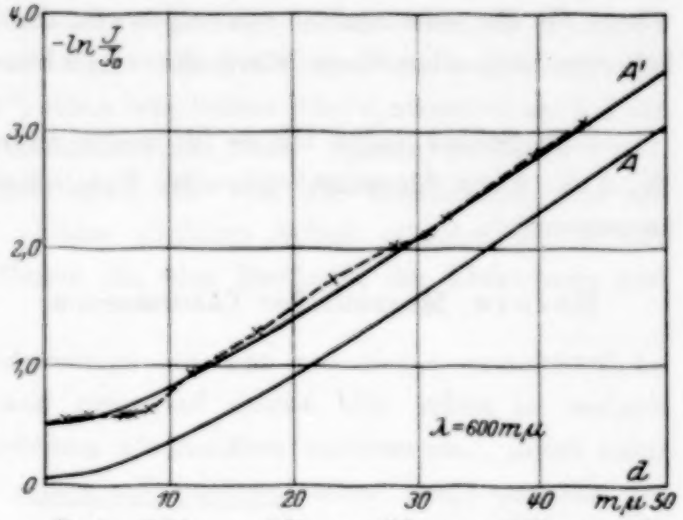


Fig. 2. Gold. $n = 0{,}38$; $\varkappa = 3{,}3$; $n_2 = 1{,}55$; $\varkappa_2 = 0$.

Vielleicht wäre es angebracht, darauf hinzuweisen, daß man in einigen Fällen bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten auch bei dünnen Schichten das Beersche Gesetz anwendet, was bis zu einem gewissen Grade zur scheinbaren Abhängigkeit k von d führt. Wenn wir z. B. nach Formel (1) bei $x = d$, unter Benutzung der optischen Konstanten der massiven Goldschichten, die Werte $-\ln\frac{J}{J_0}$ berechnen, erhalten wir eine Kurve (A, Fig. 2), die mit dem allgemeinen Verlauf der Experimentalpunkte, welche die Resultate der Messungen von Pogany[1]) charakterisieren, gut übereinstimmt[2]). Dabei ist die theoretische Kurve (A), da die Lage der Kurve in bezug auf die Achse d unwesentlich ist[3]), der Anschaulichkeit wegen um die Strecke 0,47 nach oben verschoben.

Wenn wir jedoch auf Grund der annähernden Beziehung $J = \mathrm{const} \cdot J_0\, e^{-kd}$ mit Pogany annehmen würden, daß k numerisch der Tangente

[1]) B. Pogany, Phys. ZS. **17**, 251, 1916.

[2]) Es ist schwer, auf Grund der dabei auftretenden Abweichungen über den Charakter der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Schichtdicke etwas auszusagen.

[3]) Die Lage der experimentell gefundenen Kurve in bezug auf die Achse d hängt von den Versuchsbedingungen ab.

des Neigungswinkels der Elemente der Kurve $-\ln\frac{J}{J_0}$ gleich sei, so würden wir zu dem fehlerhaften Schlusse kommen, daß k sich gleichfalls mit der Schichtdicke bedeutend vermindern würde. So würden wir z. B. für die äußerst kleinen d ($d = 1\,\mathrm{m}\mu$) für $\varkappa$ den Wert 1,07 erhalten, wenn für die großen Werte von d $\varkappa = 3{,}3$ angenommen wäre.

Zu den Versuchsresultaten von Stuhlman zurückkehrend, müssen wir folgendes bemerken: wenn man sich der Werte n und k für massive Metallschichten bedient, erhält man theoretische Kurven, welche tatsächlich je ein Maximum aufweisen, die ungefähr in demselben Gebiet liegen, wie es die Experimentalkurven zeigen; für die Amplitude der Schwankung bekommt man aber einen Wert, der viel kleiner ist.

Zum Schluß halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Arkadiew für seine wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Moskau, Magnetisches Laboratorium.

Grundlagen einer Elektronen- und Lichtquanten-Dynamik.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Der Verfasser leitet auf Grund der Bewegungsgleichungen von Mezscherski alle seine Ansätze ab, die er früher in seinen Arbeiten über Mechanik der Elektronen und Lichtquanten eingeführt hat.

Im Jahre 1897 hat Mezscherski seine Arbeit über die Dynamik eines materiellen Punktes von der veränderlichen Masse publiziert. In dieser Arbeit, welche von mir [1]) schon besprochen wurde, nimmt er an, daß die Masse unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Später, im Jahre 1904, hat er [2]) in seinen Ideenkreis auch die von der Geschwindigkeit abhängige Masse einbezogen. Diese wichtige Arbeit erlaubt, wie es mir scheint, ganz sichere Grundlagen für eine Mechanik der Elektronen und Lichtquanten zu schaffen.

In diesem Artikel beabsichtige ich nur auf einige grundsätzliche Folgerungen hinzuweisen, und zwar auf solche, die schon in meinen früheren, unten zitierten Arbeiten als Ansätze vorkommen. Jetzt kann ich alle diese Ansätze aus einem allgemeinen, schon lange von mir gesuchten Prinzip ableiten.

Der verallgemeinerte Standpunkt von Mezscherski ist der folgende: Er betrachtet drei Massen:

$$M - dm,\ dm,\ dm_1.$$

Die erste ist die Masse des Körpers zur Zeit t, dm bedeutet eine unendlich kleine Masse, die der Körper in einem unendlich kleinen Zeitraum dt verliert, dm_1 eine solche, die der Körper erlangt. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Geschwindigkeiten aller drei Massen wie folgt dargestellt werden können:

Massen	Geschwindigkeitskomponenten	
	zur Zeit t	zur Zeit $t + dt$
$M - dm$	$\dot{x},\ \dot{y},\ \dot{z}$	$\dot{x}_1,\ \dot{y}_1,\ \dot{z}_1$
dm	$\dot{x},\ \dot{y},\ \dot{z}$	$\alpha,\ \beta,\ \gamma$
dm_1	$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$	$\dot{x}_1,\ \dot{y}_1,\ \dot{z}_1$

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **39**, 858, 1926.

[2]) J. Mezscherski, Die Bewegungsgleichungen eines materiellen Punktes im allgemeinen Falle. 1904 (russisch).

Hier bedeutet (α, β, γ) eine konstante Geschwindigkeit, welche die entweichende Masse dm bekommt, wenn sie ein selbständiges Dasein erreicht; $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ ist die anfängliche Geschwindigkeit der Masse dm_1, die auch einen konstanten Wert hat.

Nun schreiben wir nach dem zweiten Prinzip der Newtonschen Mechanik:

$$(M - dm)\,(\dot{x}_1 - \dot{x}) + dm\,(\alpha - \dot{x}) + dm_1\,(\dot{x}_1 - \alpha_1) = F_x\,dt,$$

wo $F = (F_x, F_y, F_z)$ eine äußere Kraft ist. Dividiert man diese Gleichung mit dt und geht man zur Grenze über, so bekommt man:

$$M\frac{d\dot{x}}{dt} - \frac{dm}{dt}(\dot{x} - \alpha) + \frac{dm_1}{dt}(\dot{x} - \alpha_1) = F_x.$$

Es sei M_0 die Masse des Körpers zur Zeit t_0. Dann wird die Masse M (zur Zeit t) wie folgt ausgedrückt:

$$M = M_0 - m + m_1, \tag{1}$$

wo m die in einem Zeitraume $t - t_0$ emittierte bzw. m_1 die absorbierte Masse bedeutet. Beachtet man aber (1), so ergibt sich:

$$\frac{dM\dot{x}}{dt} = F_x - \alpha\frac{dm}{dt} + \alpha_1\frac{dm_1}{dt}. \tag{2}$$

Diese und zwei analoge Gleichungen für F_y und F_z bilden das Gleichungssystem von Mezscherski, das weiter von uns zur Beschreibung der Bewegung der Elektronen und Lichtquanten benutzt wird.

Es ist klar, daß (α, β, γ) und $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ gleich c werden, wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, falls der Körper die Lichtenergie ausstrahlt oder absorbiert. Wir nehmen weiter an, daß man diese Geschwindigkeiten in allen übrigen von uns betrachteten Fällen gleich Null setzen kann.

Wir betrachten zuerst die Bewegung eines Elektrons, das eine Lichtenergie weder ausstrahlt noch absorbiert. Nach dem Vorhergesagten folgt aus (2):

$$\frac{dM\dot{x}}{dt} = F_x,$$

oder in vektorieller Schreibweise:

$$\frac{dMv}{dt} = F.$$

Das ist eine allgemein bekannte Beziehung, die den Ausgangspunkt aller Arbeiten über Mechanik der Elektronen bildet.

Jetzt gehen wir zu einem besonders interessanten Fall über: Zur Bewegung eines Elektrons mit Ausstrahlung oder Absorption der Lichtenergie. Wenn z. B. die erste vor sich geht, so gilt die Gleichung (2):

$$\frac{d M \dot{x}}{dt} = F_x - c_x \frac{dm}{dt},$$

wo c_x die x-Komponente der Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Um den physikalischen Sinn der hier eintretenden Glieder zu erläutern, betrachten wir den Fall $F = 0$, in dem:

$$\frac{d M \dot{x}}{dt} = - c_x \frac{dm}{dt}$$

ist. In dieser Gleichung stellt das erste Glied die Implusänderung (in der x-Richtung) des Elektrons in der Zeiteinheit dar; deswegen muß das zweite Glied eine Kraft ausdrücken, die auf das Elektron in der x-Richtung wirkt. Beachtet man aber das dritte Prinzip der Newtonschen Mechanik (actio et reactio), so kommt man sofort zu dem Schlusse, daß

$$f_x = c_x \frac{dm}{dt} \tag{3}$$

eine Kraft bedeutet, die auf die Lichtenergie, wir wollen sagen auf ein Lichtquant der Masse m in der x-Richtung wirkt. Also gilt die Gleichung:

$$f = c \frac{dm}{dt}. \tag{4}$$

Nun liegt es nahe, anzunehmen, daß diese Beziehung eine allgemeine Definition[1]) der ein Lichtquant angreifenden Kraft ausdrückt. Wäre das nicht der Fall, so müßte man jeden Emissionsakt als eine spezielle mechanisch ausgezeichnete Bewegung eines Lichtquants deuten, was sicher unwahrscheinlich ist. Doch kann eine solche Definition nicht der allgemeinen Gleichung (2) widersprechen. Mit anderen Worten: wenn M in der Gleichung (2) die Masse eines Lichtquants darstellt, so muß F_x gleich f_x werden. Wir wenden also diese Gleichung auf die Bewegung eines Lichtquants an und ziehen hieraus die wichtige Folgerung, die aus der Identität zweier Definitionen der Kraft (2) und (3) stammt.

Wir schreiben die Gleichung (2) in der Form:

$$\frac{d M \dot{x}}{dt} = F_x - c_x \frac{dm}{dt} + c_x \frac{dm_1}{dt}, \tag{5}$$

welche darauf hinweist, daß ein Lichtquant bei seiner Bewegung eine Lichtenergie verlieren bzw. erlangen kann. Daß diese zwei Vorgänge

[1]) Eine solche allgemeine Gültigkeit der Gleichung (4) wurde von mir schon früher erkannt: ZS. f. Phys. **34**, 402, 1925. Diese Arbeit ist den Anwendungen der Beziehung (4) gewidmet.

physikalisch begreiflich sind, das kündigt uns das Tomsonsche Modell eines Lichtquants an, nach dem ein Lichtquant immer vom Wellenfelde umgeben ist. Aus (1) und (5) folgt weiter:

$$\frac{dM\dot{x}}{dt} = F_x + c_x \frac{dM}{dt}$$

oder, weil wir oben die Masse eines Lichtquants mit m bezeichnet haben,

$$\frac{dm\dot{x}}{dt} = F_x + c_x \frac{dm}{dt}.$$

Setzt man hier nach dem Vorhergesagten und nach (4):

$$F_x = f_x = c_x \frac{dm}{dt}, \tag{6}$$

so ergibt sich:

$$m \frac{d\dot{x}}{dt} + \dot{x} \frac{dm}{dt} = c_x \frac{dm}{dt} + c_x \frac{dm}{dt}. \tag{7}$$

Diese Bedingung muß erfüllt werden, wenn die Beziehung (6) besteht, d. h. wenn zwei Definitionen der Kraft (2) und (3) identisch sind. Wenn $\dot{x}$ nur wenig von c_x verschieden ist, so daß $\dot{x} = c_x$ gesetzt werden kann, so folgt aus der obigen Gleichung:

$$m \frac{d\dot{x}}{dt} = c_x \frac{dm}{dt} = f_x. \tag{8}$$

Diese Gleichung, welche als eine bloße Folgerung unserer Grundannahmen erscheint, wurde von mir kürzlich zur Erklärung der rätselhaften Ansätze der Lichtquantentheorie angewandt[1]). Und es gelingt in der Tat, das Vorkommen von $h\nu$, den Sinn von h usw. klar zu begreifen.

Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst., Januar 1927.

Anmerkung bei der Korrektur. Aus der Gleichung (7) ergibt sich:

$$2 c_x m - m\dot{x} = \text{const} = 2 c_x m_0,$$

daraus:

$$m = \frac{2 m_0}{1 + \frac{c_x - \dot{x}}{c_x}}.$$

Wenn $\dot{x}$ nur wenig von c_x verschieden ist, folgt:

$$m = \frac{2 m_0 \dot{x}}{c_x}$$

und weiter:

$$f_x = c_x \frac{dm}{dt} = 2 m_0 \frac{d\dot{x}}{dt}.$$

Diese Beziehung ist identisch der Beziehung (8).

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. 41, 352, 1927.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Über die Abhängigkeit der Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes“ [1]). Von Anatol W. Uspensky in Moskau.

S. 461 Zeile 5 v. u.: lies $\frac{\cos \Theta_0}{\cos 0}$ statt $\frac{\cos \Theta_0}{\cos \Theta}$,

S. 463 Zeile 10: lies $|N\varphi|$ statt $|N|$,

S. 468 Zeile 7: lies $1{,}0081 \cdot 10^{15} \cdot \text{Const.} \cdot \frac{1}{\nu}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$

statt $1{,}0081 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{\nu}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$,

S. 470 Zeile 4 v. u.: lies (36,4 μ) statt (36,4 mμ),

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 456, 1926.

Autorenregister.

Abbink, J. H. s. Dorgelo.

Akulov, N. Über den Einfluß der stehenden Wellen in dünnen Schichten auf die Photostromstärke. S. 920.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona. VI. S. 51.

Arkel, A. E. van und Boer, J. H. de. Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. II. S. 38.

— und Koets, P. Das Wesen der Rekristallisationskerne bei Metallen. S. 701.

— s. de Boer.

Asterblum, Maria. Über die Dauer des Nachleuchtens des Quecksilberdampfes. S. 294.

Beck, Guido. Zur Theorie des Photoeffekts. S. 443.

Bodenstein, Max. Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken. S. 548.

Boer, J. H. de und Arkel, A. E. van. Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. I. S. 27.

— s. van Arkel.

Bothe, W. Lichtquanten und Interferenz. S. 332.

— Zur Statistik der Hohlraumstrahlung. S. 345.

— Ein Versuch zur magnetischen Beeinflussung des Comptoneffekts. S. 872.

Bucherer, A. H. Notiz über einen geplanten Versuch zur Prüfung der Äthertheorie des Lichtes. S. 18.

Dorgelo, H. B. und Abbink, J. H. Das „rote“ und „blaue“ Argonspektrum im äußersten Ultraviolett. S. 753.

Ehrenfest, P. und Uhlenbeck, G. E. Die wellenmechanische Interpretation der Boltzmannschen Statistik neben der der neueren Statistiken. S. 24.

— — Zum Einsteinschen Mischungsparadoxon. S. 576.

Ehrenhaft, F. Zur Antwort von J. Mattauch auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen“. S. 708.

Fleischmann, R. Umwandlungserscheinungen bei leicht schmelzbaren Legierungen (Rosesches Metall). S. 8.

Friberg, Sten. Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums. S. 378.

Geiss, W. und Liempt, J. A. M. v. Das erweiterte Gesetz von Matthiessen. S. 867.

Gleich, Gerold v. Der Siriusbegleiter und die Relativitätstheorie. S. 743.

Göler, v. und Sachs, G. Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. I. Geometrische Grundlagen. S. 103.

— — Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle. I. S. 873.

— — — II. S. 889.

Gruner, P. Kurze Bemerkung über das Führungsfeld der Quantenmechanik. S. 710.

Güntherschulze, A. Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. I. Stickstoff, Wasserstoff, Neon. S. 718.

Guth, E. Zur Ableitung der Schrödingerschen Wellengleichung. S. 235.

Hanle, W. Die Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht. S. 164.

Hasche, R. L., Polanyi, M. u. Vogt, E. Spektrale Intensitätsverteilung in der *D*-Linie der Chemilumineszenz des Natriumdampfes. S. 583.

Heisenberg, Werner. Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik. II. S. 239.

Höflich, Paul. Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung der Ergodenhypothese. S. 636.
Houtermans, F. G. Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. S. 140.
— Zur Frage der lichtelektrischen Ionisierung des Quecksilberdampfes. S. 619.
Jakob, Max. Ein einfacher Beweis der Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes für wirkliche Gase. S. 737.
— Über einen Druckeffekt beim Mischen von Gasen. S. 739.
Jazyna, Witold. Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes. S. 211.
Jönsson, Axel. Beitrag zur Kenntnis der Intensitäten in der L-Röntgenreihe. S. 221.
— Eine Ausnahme von den Intensitätsregeln im Röntgengebiet. S. 801.
Jordan, P. Über die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der kosmischen Materie. S. 711.
— Anmerkung zur statistischen Deutung der Quantenmechanik. S. 797.
Kapuściński, W. Die Linienfluoreszenz des Cadmiumdampfes. S. 214.
Karnop, R. und Sachs, G. Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. II. Experimenteller Teil. S. 116.
Kellström, Gunnar. Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Palladium und Silber. S. 516.
Klein, O. Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips. S. 407.
Kneschke, A. Anwendung der Theorie der Integralgleichungen auf das Durchschlagsproblem von festen Isolatoren. S. 495.
Knopp, Konrad. Ein Satz über räumliche Quantelung. S. 20.
Koets, P. s. van Arkel.
Larsson, Axel. Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Kalkspat. S. 507.
Laue, M. v. und Meitner, L. Die Berechnung der Reichweitestreuung aus Wilson-Aufnahmen. S. 397.
Leiss, Carl. Neue Porzellan-Metall-Röntgenröhre nach Manne Siegbahn. S. 395.
Leu, Alfred. Versuche über die Ablenkung von Molekularstrahlen im Magnetfeld. S. 551.
Liempt, J. A. M. v. s. Geiss.
Mandel, Heinrich. Bemerkungen zum Erhaltungssatz. S. 230.
Meitner, L. s. v. Laue.
Nádai, A. Darstellung ebener Spannungszustände mit Hilfe von winkeltreuen Abbildungen. S. 48.
Nasledow, D. und Scharawsky, P. Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen. S. 155.
Nieuwenkamp, W. Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption. S. 787.
Obreimow, I. W. u. Schubnikoff, L. W. Über eine optische Methode der Untersuchung von plastischen Deformationen in Steinsalz. S. 907.
Oldenberg, Otto. Über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs. S. 1.
Oppenheimer, J. R. Zur Quantentheorie kontinuierlicher Spektren. S. 268.
Ornstein, L. S. Zur Theorie der Brownschen Bewegung für Systeme, worin mehrere Temperaturen vorkommen. S. 848.
Patalong, H. s. Sauerwald.
Pauli jr., W. Über Gasentartung und Paramagnetismus. S. 81.
Penning, F. M. Messungen über die Potentialdifferenz zwischen den positiven Schichten in Argon und Neon. S. 769.
Pokrowski, G. I. Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung in Suspensionen. S. 493.
— Die spektrale Verteilung der Polarisation bei der Zerstreuung des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht. S. 688.
— Die Isophoten auf einer Kugel. Eine Ergänzung zur gleichnamigen Arbeit von Adolf Hnatek. S. 695.

Polanyi, M. s. Hasche.
Prins, J. A. s. Zernike.
Przibram, Karl. Verfärbung und Lumineszenz durch Bequerelstrahlen. II. S. 833.
Quarder, B. Über Polarisation bei Stoßleuchten. I. S. 674.
Rademacher, Hans u. Reiche, Fritz. Die Quantelung des symmetrischen Kreisels nach Schrödingers Undulationsmechanik. II. Intensitätsfragen. S. 453.
Rathke, H. s. Sauerwald.
Reiche, Fritz s. Rademacher.
Rothe, H. Eine neue Schaltung zur Messung des Abkühlungseffektes. S. 530.
Rybár, St. Bemerkung zu der Arbeit: „Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten" von J. Koenigsberger. S. 794.
Sachs, G. s. v. Göler.
— s. Karnop.
Sauerwald, F., Patalong, H. und Rathke, H. Über die Beeinflussung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung mit einer Notiz über die Schmelz- und Umwandlungspunkte kaltbearbeiteter Metalle. S. 355.
Schaposchnikow, K. Ein neues Prinzip in der Dynamik der Lichtquanten. S. 352.
— Grundlagen einer Elektronen- und Lichtquanten-Dynamik. S. 927.
Scharawsky, P. s. Nasledow.
Schubnikoff, L. W. s. Obreimow.
Schweikert, G. Erzwungene Schwingungen unter dem Einfluß angrenzender Lufträume. S. 775.
Seeliger, R. Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. S. 535.
Simon, Franz. Zum Prinzip von der Unerreichbarkeit des Nullpunktes. S. 806.
Sponer, H. Die Absorptionsbanden des Stickstoffs. S. 611.
Stern, Otto. Bemerkungen über die Auswertung der Aufspaltungsbilder bei der magnetischen Ablenkung von Molekularstrahlen. S. 563.
Sur, N. K. Über das Bogenspektrum des Zinns. S. 791.
Tarassoff, W. Über den Zusammenhang der Pictetschen Regel mit der Bornschen Theorie. S. 318.
Thönnessen, E. Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Cadmium-, Kalium-, Natrium- und Quecksilberjodid in Alkohol- und Acetonlösungen durch Jodzusätze. S. 810.
Tuuk, J. H. van der. Über die Röntgen-L-Spektren der leichteren Elemente. S. 326.
Uhlenbeck, G. E. s. Ehrenfest.
Ullmann, Ernst. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Diffusion in Lösungen. S. 301.
Uspensky, Anatol W. Berichtigung. S. 931.
Vogt, E. s. Hasche.
Wennerlöf, Ina. Präzisionsmessungen in der L-Serie des Elements Tantal. S. 524.
Wentzel, G. Über die Richtungsverteilung der Photoelektronen. S. 828.
Wereide, Th. Die elektrische Doppelbrechung des kolloidalen Benzopurpurins. Versuch einer systematischen Untersuchung. S. 857.
— Herstellung kolloider Silberhalogene durch Elektrolyse. S. 864.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Die magnetischen Suszeptibilitäten von O_2 und N_2. S. 385.
Wrede, Erwin. Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffatomstrahlen. S. 569.
Zernike, F. und Prins, J. A. Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung. S. 184.